

Vorming van chloor aan elektroden van grafiet

Citation for published version (APA):

Janssen, L. J. J. (1967). *Vorming van chloor aan elektroden van grafiet*. [Dissertatie 1 (Onderzoek TU/e / Promotie TU/e), Chemical Engineering and Chemistry]. Technische Hogeschool Eindhoven.
<https://doi.org/10.6100/IR170884>

DOI:

[10.6100/IR170884](https://doi.org/10.6100/IR170884)

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1967

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

VORMING VAN CHLOOR AAN ELEKTRODEN VAN GRAFIET

**VORMING VAN CHLOOR
AAN ELEKTRODEN VAN GRAFIET**

**EVOLUTION OF CHLORIN AT GRAPHITE ELECTRODES
(With summary in English)**

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
TECHNISCHE WETENSCHAPPEN AAN DE TECHNISCHE
HOGESCHOOL TE EINDHOVEN, OP GEZAG VAN DE
RECTOR MAGNIFICUS DR. K. POSTHUMUS, HOOGLERAAR
IN DE AFDELING DER SCHEIKUNDIGE TECHNOLOGIE,
VOOR EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN
OP DINSDAG 9 MEI 1967, DES NAMIDDAGS TE 16 UUR

DOOR

LEONARD JOHANNES JOSEPH JANSSEN

GEBOREN TE HEERLEN

Dit proefschrift is goedgekeurd
door de promotor
prof. ir. J.G. Hoogland

Aan mijn ouders
Aan José

INHOUD

1. INLEIDING	9
1.1. Probleemstelling	9
1.2. Literatuuroverzicht	12
1.2.1. Verband tussen potentiaal en stroomdichtheid	12
1.2.2. Reactiemechanisme	15
1.2.3. Structuurwijziging van als anode gebruikt grafiet	17
2. EXPERIMENTELE UITVOERING	19
2.1. Veroudering van het grafietoppervlak	19
2.1.1. Elektrolysecel en grafietelektroden	19
2.1.2. Verloop van de potentiaal met de tijd en de stroomdichtheid	22
2.1.3. Galvanostatische oplaadcurve	23
2.1.4. Spanningspulsmeting	24
2.1.5. Meting van de wisselstroomimpedantie	25
2.2. Kathodisch strippen van in grafiet opgenomen chloor	26
2.3. Gasontwikkelingssnelheid en potentiaal van de grafietanode na uitschakelen van de elektrolysestroom	28
2.3.1. Elektrolysecel en grafietelektroden	28
2.3.2. Bepaling van de gassnelheid	30
2.3.3. Bepaling van de potentiaal als functie van de nagastijd	31
2.4. Vorming van zuurstof uit geadsorbeerd chloor en loog	31
3. RESULTATEN VAN DE METINGEN	33
3.1. Potentiaal als functie van belastingsduur en van veroudering	33
3.2. Verband tussen potentiaal en stroomdichtheid	35
3.3. Laden van het grafietoppervlak	40
3.4. Capaciteit van grafietelektroden	45
3.5. Wisselstroomimpedantie van grafietelektroden	49

3.6.	Chloor in grafiet	54
3.6.1.	Bepaling van de hoeveelheid chloor in grafietelektrode (Q_C)	54
3.6.2.	Invloed van elektrolysetijd en van veroudering op Q_C	58
3.6.3.	Invloed van stroomdichtheid en van potentiaal op Q_C	60
3.6.4.	Invloed van temperatuur, van afmetingen van de elektrode en van tijdsduur tussen het beëindigen van de anodische belasting en de aanvang van het kathodisch strippen op Q_C	64
3.7.	Grensstroom bij kathodisch strippen	67
3.8.	Samenstelling van het nagas	73
3.9.	Nagassnelheid als functie van veroudering, van stroomdichtheid en van temperatuur	73
3.10	Potentiaalverloop na stopzetten van de elektrolyse	77
3.11	Verband tussen nagassnelheid en potentiaal	80
3.12	Verband tussen Q_C en zuurstofvorming met loog	81
4.	DISCUSSIE	83
4.1.	Oppervlak van een grafietelektrode	83
4.1.1.	Theorie van galvanostatisch opladen, van potentiostatisch aanleggen van een potentiaalsprong en van belasten met wisselstroom van een poreuze elektrode	83
4.1.2.	Bedekking van het grafietoppervlak	89
4.1.3.	Oppervlakte van een grafietelektrode	92
4.2.	Chloor in een grafietelektrode	96
4.2.1.	Vorm waarin het aanwezig is	96
4.2.2.	Hoeveelheid chloor in grafiet	96
4.3.	Opname en afgifte van chloor door een grafietelektrode	99
4.3.1.	Theorie van het diffusieproces	99
4.3.2.	Concentratieverloop in een grafietelektrode	103
4.3.3.	Diffusiecoëfficiënt en activeringsenergie van de diffusie van chloor in grafiet	108
4.4.	Elektrodereactie	112
4.4.1.	Verband tussen stroomdichtheid en overspanning	112
4.4.2.	Activeringsenergie	115
4.5.	Chloorvorming aan een grafietelektrode tijdens stroomdoorgang	117
4.5.1.	Reacties en reactiesnelheden	117
4.5.2.	Volmer-Tafel-mechanisme	119
4.5.3.	Volmer-Heyrowsky-mechanisme	124

4.5.4. Vergelijking van de experimentele relaties met de theorie	130
4.5.4.1. Mechanisme van de chloorvorming aan een verouderde grafietelektrode	130
4.5.4.1.1. Samenhang tussen $\epsilon - \epsilon_r^*$ en $\log Q_C(0)$	130
4.5.4.1.2. Relatie tussen $\log Q_C(0)$ en $\log J_A$	132
4.5.4.1.3. Verband tussen $\epsilon - \epsilon_r^*$ en $\log J_A$	132
4.5.4.1.4. Conclusies	136
4.5.4.2. Mechanisme van de chloorvorming aan een nieuwe grafietelektrode	137
4.5.5. Activeringsenergie, bedekkingsgraad en kinetische parameters	139
4.5.5.1. Verouderde grafietelektrode	139
4.5.5.1.1. Activeringsenergie	140
4.5.5.1.2. Bedekkingsgraad	142
4.5.5.1.3. Uitwisselingsstroombichtheid	144
4.5.5.1.4. Conclusies	146
4.5.5.2. Nieuwe grafietelektrode	147
4.6. Chloorvorming aan een grafietelektrode zonder stroomdoorgang	147
4.6.1. Volmer-Heyrowsky-mechanisme	147
4.6.2. Vergelijking van de experimentele gegevens met de theorie	152
LITERATUUR	158
LIJST VAN DE SYMBOLEN	162
SAMENVATTING	168
SUMMARY	172
LEVENSBERICHT	177

HOOFDSTUK 1

INLEIDING

1.1. Probleemstelling

De bereiding van chloor door elektrolyse van een waterige NaCl-oplossing is een belangrijke technische toepassing van de elektrochemie. In 1955 en in 1960 heeft de chloorproductie in de wereld resp. 5.5 en 7.8 miljoen ton bedragen, in de U.S.A. resp. 3.1 en 4.2 miljoen ton (1). In 1966 is deze in de U.S.A. reeds gestegen tot 7.0 miljoen ton (2). De verwachting is dat de stijging zich nog zal voortzetten (2).

Bij de elektrolyse van een NaCl-oplossing wordt uitsluitend grafiet als anodemateriaal gebruikt. Door oxydatie van het grafiet wordt per ton chloor ongeveer een kilogram grafiet verbruikt. Vergroting van de kennis van het gedrag van grafiet als anode en van de wijze van vorming van chloor aan grafiet kan dus economisch van belang zijn. De bedoeling van dit onderzoek is enkele der bovengenoemde aspecten nl. het gedrag van grafiet bij de vorming van chloor te bestuderen.

Het eerste verschijnsel waaraan aandacht is geschonken, is de verandering van de structuur van het oppervlak van een grafiet-elektrode. Tijdens de stroomdoorgang worden aan het grafietoppervlak Cl^- -ionen ontladen en dientengevolge wordt Cl_2 ontwikkeld. Naast Cl_2 ontstaan echter ook kleine hoeveelheden O_2 alsmede CO en CO_2 , gevormd door oxydatie van het grafiet. Bij een nieuwe elektrode treedt vrijwel uitsluitend chemische aantasting op; naarmate de elektrode ouder wordt begint als gevolg van deze aantasting het grafiet aan het oppervlak van de elektrode zijn onderlinge samenhang te verliezen zodat ook afbrokkeling optreedt. Door deze processen wordt het oppervlak van de grafietelektrode dus ruwer.

Onderzocht is hoe het oppervlak van een grafietelektrode verandert als functie van de tijd gedurende welke de elektrode anodisch belast is geweest. Daartoe zijn metingen verricht aan nieuwe elektroden en aan elektroden, die geruime tijd anodisch belast zijn geweest. Deze laatste worden verouderde grafietelektroden genoemd.

Gemeten zijn:

- de potentiaal als functie van de elektrolyseduur bij galvanostatische belasting;
- de samenhang tussen de potentiaal en geometrische stroomdichtheid;
- de lading die bij het galvanostatisch laden nodig is voor het bereiken van een vrijwel constante potentiaal;
- de lading die bij het potentiostatisch aanleggen van een potentiaalsprong nodig is;
- de impedantie van de wisselstroom bij al of niet belasten met een gelijkstroom.

Een tweede onderzocht verschijnsel is de opneming van chloor door een grafietelektrode tijdens de elektrolyse van een keukenzoutoplossing.

Onderzocht is:

- hoe het chloor in het grafiet opgenomen is;
- welke samenhang er bestaat tussen de opgenomen hoeveelheid chloor en de elektrolysetijd, de potentiaal, de stroomdichtheid, de temperatuur, de veroudering en de afmetingen van een grafietelektrode;
- de snelheid waarmee het chloor uit het grafiet verwijderd wordt als functie van de temperatuur en van de stroomdichtheid waarmee de anode belast is geweest.

De hoeveelheid chloor welke in het grafiet opgenomen is, evenals de snelheid van het chloortransport in het grafiet, is door kathodische strippen bepaald. De daarbij aangelegde potentiaal is zo gekozen, dat een grensstroom optreedt.

Tenslotte is een derde verschijnsel bestudeerd. Na uitschakelen van de elektrolysestroom blijkt nog gas aan een grafietelektrode te ontwijken. In het navolgende wordt dit verschijnsel "nagassen" genoemd, het ontwikkelde gas "nagas".

- het verband tussen de nagassnelheid en nagastijd als functie van de stroomdichtheid, waarmee een grafietelektrode anodisch belast is geweest, van de temperatuur en van de veroudering van de grafietelektrode;
- het verloop van de potentiaal als functie van de nagastijd bij resp. verschillende stroomdichtheden, waarmee een grafietelektrode belast is geweest, temperaturen en veroudering van een grafietelektrode;
- de samenhang tussen nagassnelheid en potentiaal na uitschakelen van elektrolysestroom.

De bovengenoemde drie verschijnselen zijn onderzocht om vast te stellen:

- de factoren die de toename van de ruwheid van het oppervlak van een grafietelektrode tijdens de elektrolyse beïnvloeden;
- de grootte van de ruwheidsfactor van een grafietelektrode;
- de vorm waarin en de plaats waar het chloor in een grafietelektrode opgenomen wordt;
- het verloop van de concentratie van het chloor in een met chloor beladen grafietelektrode als functie van de indringdiepte;
- de diffusiecoëfficiënt en de activeringsenergie van de diffusie van het chloor in het grafiet;
- het reactiemechanisme en de snelheidsbepalende stap van de chloorvorming aan een grafietelektrode tijdens de elektrolyse;
- de uitwisselingsstroomdichtheid, doorgangsfactor en activeringsenergie van de chloorvorming aan een grafietelektrode tijdens de elektrolyse;
- de bedekkingsgraad van het oppervlak van een grafietelektrode door Cl-atomen;
- het reactiemechanisme en de snelheidsbepalende stap van de chloorvorming aan een grafietelektrode na het beëindigen van de elektrolyse.

De doeleinden, die in het voorgaande genoemd zijn, worden in hoofdstuk 4 besproken aan de hand van experimentele resultaten en van afgeleide theoretische relaties. Ook de hieruit getrokken conclusies zijn in hoofdstuk 4 vermeld.

1.2. Literatuuroverzicht

1.2.1. Verband tussen potentiaal en stroomdichtheid

Reeds ongeveer veertig jaren geleden zijn in de literatuur (3,4,5) gegevens vermeld over het verband tussen elektrodepotentiaal en stroomdichtheid voor de ontwikkeling van chloor aan een grafietanode. In deze publicaties wordt echter nog onvoldoende rekening gehouden met de weerstandspolarisatie (6) en de veroudering van de elektrode, zodat de resultaten van genoemde onderzoeken nu achterhaald zijn.

In het laatste decennium hebben vooral onderzoekers in Japan en Rusland de bestudering van de vorming van chloor aan grafiet opnieuw aangepakt; zij hebben met bovengenoemde factoren wel rekening gehouden.

De veroudering van een grafietelektrode tijdens de elektrolyse is een gevolg van de oxydatie van het grafiet. Tijdens de elektrolyse van een oplossing van keukenzout ontstaan aan een grafietelektrode nl. kleine hoeveelheden O_2 , CO_2 en CO (7,8,9,10). Door meting van de dichtheid van grafiet als functie van de afstand tot het grafietoppervlak en door microfotografische opnamen heeft Bulygin (11) aangetoond dat tijdens deze oxydatie voornamelijk in de buitenste laag van een grafietelektrode vergroting van de poriën van het grafiet optreedt, waardoor het oppervlak ruwer wordt. Tijdens de elektrolyse van een oplossing van keukenzout wordt volgens Krishtalik en Rotenberg (12) door oxydatie van het grafiet het oxide dat zich op het oppervlak van een nieuwe grafietelektrode bevindt, vervangen door een "anodische" oxidehuid met andere eigenschappen.

De vergroting van de ruwheid (13,14) en de verandering van de aard van de oxidehuid (12) bij anodische belasting van een grafietelektrode veroorzaken een daling van de potentiaal. Na enkele dagen tot weken bereikt de potentiaal een constante waarde; de ruwheid van het oppervlak is dan maximaal (13) en de aard van de oxidehuid (12) op het oppervlak is constant geworden.

Het verband tussen potentiaal ϵ en geometrische stroomdichtheid J_A is dientengevolge sterk afhankelijk van de toestand van de grafietelektrode (12,13,14). Voor verouderde grafietelektroden is de overspanning kleiner dan voor nieuwe grafietelektroden

(12,13) en voor een grafietelektrode die kathodisch gereduceerd is geweest, is de overspanning vrijwel gelijk aan die voor een verouderde grafietelektrode (12,15). Voor nieuwe grafietelektroden voldoet de experimenteel gevonden samenhang tussen ϵ en $\log J_A$ aan de Tafel-vergelijking (13,14). Voor verouderde grafietelektroden daarentegen is de $\epsilon - \log J_A$ - curve bij $J_A < 100 \text{ mA/cm}^2$ een sterk gebogen kromme (13,15) en Kubasov en Volkow (16) hebben gevonden dat de $\epsilon - \log J_A$ - curve bij $J_A > 100 \text{ mA/cm}^2$ beschreven kan worden met een tweetal rechten die elkaar snijden. Bovendien blijkt de stroomdichtheid waarbij de $\epsilon - \log J_A$ - curve het knikpunt heeft, afhankelijk te zijn van de temperatuur en van de duur waarin de grafietelektrode voor-geëlektrolyseerd is.

De vorm van de $\epsilon - \log J_A$ - curve wordt volgens Okada c.s. (17, 18) beïnvloed door adsorptie van gasbellen op het grafietoppervlak. Deze gasbellen verkleinen de grootte van het elektrolyseoppervlak; dit is het oppervlak waaraan de elektrochemische reactie optreedt. Okada c.s. (15,16) nemen aan dat voor een verouderde grafietelektrode de constanten van de Tafel-vergelijking voor geometrische stroomdichtheden tot 5 mA/cm^2 ook gelden voor het oppervlak dat bij hoge geometrische stroomdichtheden niet door de Cl_2 -gasbellen bezet is. Bij de berekening van de elektrolyseoppervlakte hebben zij (15,16) een helling van de Tafel-vergelijking gebruikt die een factor 3 kleiner is dan de waarden die Schwabe en Seidler (6) voor verouderde grafietelektroden hebben gevonden bij geometrische stroomdichtheden van 100 tot 1000 mA/cm^2 . Hun berekening van de elektrolyseoppervlakte bij geometrische stroomdichtheden van 300 tot 500 mA/cm^2 leidt volgens Sconce (19) tot onmogelijk hoge lokale stroomdichtheden van de orde 10^{15} mA/cm^2 .

Stender en Ksenzhek (20) benaderen de chloorvorming aan een grafietelektrode op een geheel andere wijze. Volgens hen vindt de elektrodereactie voor het grootste deel plaats in de poriën van een buitenste laag van een grafietelektrode. De dikte van deze laag is o.a. afhankelijk van de geometrische stroomdichtheid en van de poreusheid van het grafiet. Voor grafiet met een poreusheid van 25% neemt de door hen berekende laagdikte af van 1.0 tot 0.5 mm als de stroomdichtheid van 100 tot 300 mA/cm^2 toeneemt. Voor grafiet met een poreusheid van 60% vinden zij een

laagdikte die ongeveer een factor 4 groter is. Het verband tussen potentiaal en stroomdichtheid wordt volgens hen sterk beïnvloed door de poreusheid van het grafiet. De indringdiepte van de stroom in het grafiet zal in dit proefschrift nader besproken worden.

De uitwisselingsstroomdichtheid hebben Stender en Ksenzhek bepaald voor grafietelektroden die in totaal 72 h anodisch belast zijn geweest (20). Zij hebben daartoe gemeten de uitwisselstroomimpedantie, de galvanostatische oplaadcurve en het verloop van de potentiaal na het uitschakelen van de stroom. Voor de berekening van de uitwisselingsstroomdichtheid bleek de kennis van de Tafel-helling en van de dubbellaagcapaciteit nodig te zijn. Zij hebben aangenomen dat de dubbellaagcapaciteit $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ reëel grafietoppervlak bedraagt en dat de Tafel-helling $d\eta / d \log j$ gelijk is aan 65 mV. (In (21) hebben dezelfde auteurs hiervoor echter een waarde van 150 mV aangenomen). Hun berekening geeft een uitwisselingsstroomdichtheid bij 20°C in de orde van $5 \times 10^{-3} \text{ mA}/\text{cm}^2$ reëel grafietoppervlak (20).

In 1965 hebben Drossbach c.s. (22,23) de elektrochemische vorming van Cl_2 aan verschillende grafietsoorten in 2 M HCl bij 25°C onderzocht door meting van de wisselstroomimpedantie en dubbellaagcapaciteit. Indien zoals Stender en Ksenzhek (20) aangenomen hebben, de dubbellaagcapaciteit $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ reëel grafietoppervlak is, leiden wij uit de resultaten van Drossbach c.s. (22) af dat de waarde van de uitwisselingsstroomdichtheid tenminste ongeveer $2.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ reëel elektrode-oppervlak bedraagt; dit is een factor 2000 groter dan de door Stender en Ksenzhek gegeven resultaten (20).

De wisselstroomimpedantie bij verschillende stroomdichtheid en het verband tussen overspanning en stroomdichtheid verklaren Drossbach c.s. (22,23) door aan te nemen dat bij kleine stroomdichtheden het transport van atomair chloor in het grafietrooster de snelheidsbepalende stap is en dat bij hoge stroomdichtheden bovendien nog de diffusie van Cl^- -ionen in de poriën een belangrijke rol speelt.

Als activeringsenergie voor de Cl_2 -vorming op grafiet geven Stender en Ksenzhek ongeveer 12 kcal/mol op (20,21); er is echter

1.2.2. Reactiemechanisme

Over het reactiemechanisme van de vorming van chloor aan grafiet is, voor zover bekend, slechts in het artikel van Krishtalik en Rotenberg (15) gesproken. Hierin wordt vermeld dat het verband tussen potentiaal en stroomdichtheid sterk afhankelijk is van de wijze van voorbehandeling (12,15). De $\epsilon - \log J_A$ - curve voor een grafietelektrode, waaraan enige tijd in geconcentreerde NaCl en HCl-oplossing chloor en zuurstof anodisch gevormd is geweest, beschrijven zij met een tweetal rechten die elkaar snijden. De helling van de rechte bij 25 °C en bij lage overspanning ($50 \text{ mV} < \eta < 150 \text{ mV}$) bedraagt volgens hen 120 mV en bij hoge overspanning ($\eta > 150 \text{ mV}$) 200 - 240 mV.

In (12) geven zij voor een poreuze elektrode een theoretisch verband bij hoge overspanning tussen de overspanning en de geometrische stroomdichtheid J_A ; daaruit volgt dat de helling van de $\epsilon - \log J_A$ - curve tweemaal zo groot zou zijn als die van de $\epsilon - \log j$ - curve (j = reële stroomdichtheid). Op grond hiervan leiden Krishtalik en Rotenberg af dat bij $50 \text{ mV} < \eta < 150 \text{ mV}$ de helling $d \eta / d \log j$ 60 mV en bij $\eta > 150 \text{ mV}$ 100 - 120 mV bedraagt.

Ter vaststelling van het mechanisme van de chloorvorming hebben zij het aantal elektronen bepaald dat wordt overgedragen bij de snelheidsbepalende stap. Uit het experimenteel gevonden verband tussen overspanning en geometrische stroomdichtheid bij hoge en lage stroomdichtheid (15) vinden zij met behulp van vergelijkingen (12), die gelden voor een poreuze elektrode, dat het aantal elektronen, dat bij de snelheidsbepalende stap wordt overgedragen vrijwel gelijk is aan 1. Volgens hen volgt hieruit dat de recombinatie en elektrochemische desorptie als snelheidsbepalende stap onwaarschijnlijk zijn.

Wel kan dit volgens hen verklaard worden met langzame ontlading gevolgd door verwijdering van chloor door recombinatie of met het uiteenvallen van een of ander oppervlakte-complex, waarin een chloor atoom een rol speelt (15). De helling $d \eta / d \log j$ zou volgens hen in het laatste geval 60 mV moeten zijn. Deze helling geldt echter eveneens voor een langzame ontlading indien de doorgangsfactor $\alpha = 1$ is. Volgens hen is zo'n ontladingsreactie, door hen een "barrierless discharge" genoemd, mogelijk. Bij zo'n reactie is volgens hen de activeringsenergie gelijk aan

de reactiewarmte. Op grond van het navolgende besluiten zij tot het mechanisme van de langzame ontlading.

Bij $\eta > 150$ mV blijkt toevoegen van $\text{SO}_4^{=}$ de overspanning te verhogen, doch van Fe^{3+} die te verlagen. Dit is volgens hen te verwachten voor langzame ontlading met doorgangsfactor $\alpha = 0.5$. Bij $50 \text{ mV} < \eta < 150 \text{ mV}$ hebben $\text{SO}_4^{=}$ noch Fe^{3+} invloed wat volgens hen wijst op een langzame ontlading met $\alpha = 1$.

Experimenteel blijkt de potentiaal, waarbij het knikpunt in de $\epsilon - \log J_A$ - curve optreedt, vrijwel onafhankelijk te zijn van de temperatuur. Bij het knikpunt is volgens hen de activeringsenergie van de gewone ontlading gelijk aan de reactiewarmte; deze is gelijk aan de activeringsenergie van "barrierless discharge". De overspanning is dan bij het knikpunt vrijwel onafhankelijk van de temperatuur. Zou echter bij het knikpunt de overgang van het langzaam uiteenvallen van een oppervlakte-complex naar de langzame ontlading plaatshebben, dan zou slechts de overspanning bij het knikpunt onafhankelijk van de temperatuur kunnen zijn indien beide activeringsenergiën dezelfde grootte hebben. Volgens hen is er echter geen reden om dit te verwachten. Zij concluderen uit bovenstaande dat het mechanisme van het uiteenvallen van een oppervlakte-complex minder waarschijnlijk is dan dat van "barrierless discharge".

Volgens Krishtalik en Rotenberg is bij overspanningen lager dan de overspanning bij het knikpunt van de $\epsilon - \log J_A$ - curve het meest waarschijnlijke mechanisme van de chloorontwikkeling langzame "barrierless discharge" ($\alpha = 1$) en bij overspanning hoger dan die bij het knikpunt de gewone langzame ontlading ($\alpha = 0.5$).

Volgens hen wordt het mechanisme van de vorming van chloor vermoedelijk niet beïnvloed door de pH, wel echter is de overspanning waarbij de overgang van "barrierless discharge" naar gewone ontlading, daarvan afhankelijk.

Voor grafietelektroden, die kathodisch gereduceerd zijn geweest, vinden zij een afwijkend gedrag. Hiervoor is de helling $d\eta/d \log j$ 30-40 mV. Dit zijn volgens hen waarden die corresponderen met langzame recombinitie of electrochemische desorptie. Deze resultaten verklaren zij met behulp van de grote invloed die de oxiden op het oppervlak hebben op de bindingsenergie van het geadsorbeerd chloor.

De door Krishtalik en Rotenberg (15) gegeven interpretatie van de meetresultaten is nogal aanvechtbaar, daar:

- de beschrijving van de gebogen $\epsilon - \log J_A$ - curve met twee rechten niet correct is;
- de halvering van de experimenteel gevonden helling $d \eta/d \log J_A$ ter verkrijging van de helling $d \eta/d \log j$ niet aangenomen mag worden zonder enige aanwijzing voor de juistheid van deze veronderstelling;
- uit de door hen gevonden resultaten en gegeven theoretische relaties een andere waarde verkregen wordt voor het aantal elektronen, dat bij de snelheidsbepalende stap overgedragen wordt, dan zij opgeven;
- een langzame ontladingsreactie met een doorgangsfactor $\alpha = 1$ zeer onwaarschijnlijk is; immers de waarde van α bedraagt meestal vrijwel 0.5 (63);
- de $\epsilon - \log J_A$ - curven die zij vinden voor de chloorvorming aan verouderde grafietelektroden nog al veel verschillen (12, 15);
- zij een ander mechanisme aannemen voor een grafietelektrode die gereduceerd is geweest dan voor grafietelektroden die op andere wijze voorbehandeld zijn.

Uit het voorgaande volgt dus duidelijk dat het door hen voorgestelde mechanisme (15) moeilijk aanvaardbaar is. Het onderzoek, dat in dit proefschrift weergegeven is, heeft tot een geheel ander mechanisme geleid.

1.2.3. Structuurwijziging van als anode gebruikt grafiet

Bekend is dat grafiet met talrijke elementen verbindingen kan vormen (24,25). Deze worden opgenomen tussen de hexagonale kristalvlakken van het grafiet. Uit de resultaten van Seidel en Juza (26) blijkt dat bij vorming van C_8Cl de kristalroosterafstand in de richting van de C-as, dit is loodrecht op de hexagonale koolstoflagen van het grafiet, met ongeveer 50% toegenomen is en dat een restverbinding b.v. $C_{29}Cl$ of $C_{104}Br_2$ veel aktiever is voor de opname van chloor dan zuiver grafiet.

Verscheidene auteurs (27,28,29,30) vermelden dat tijdens de elektrolyse van een geconcentreerde oplossing van H_2SO_4 , HNO_3 of $HClO_4$, naast oxydatie van het grafiet onder vorming van CO_2 en

CO, bovendien zwellling van de grafietelektrode optreedt. Er ontstaat dan volgens hen een grafietverbinding met een lagenstructuur waarbij zuurstof en/of anionen ingebouwd worden. Wordt deze grafietelektrode in water of loog gebracht dan vindt zuurstofontwikkeling aan het grafiet plaats. Bovendien is gebleken dat bij de elektrolyse van 1 M H_2SO_4 na het stoppen van de anodische belasting uit een grafietelektrode nog geruime tijd gas ontwijkt (31). De structuur van het grafiet zal in dit proefschrift nog uitvoerig besproken worden.

HOOFDSTUK 2

EXPERIMENTELE UITVOERING

2.1. Veroudering van het grafietoppervlak

2.1.1. Elektrolysecel en grafietelektroden

De experimenten ter bestudering van de veroudering van een grafietelektrode zijn uitgevoerd in een H-vormige diafragmacel, die in fig. 2.1 schematisch is weergegeven.

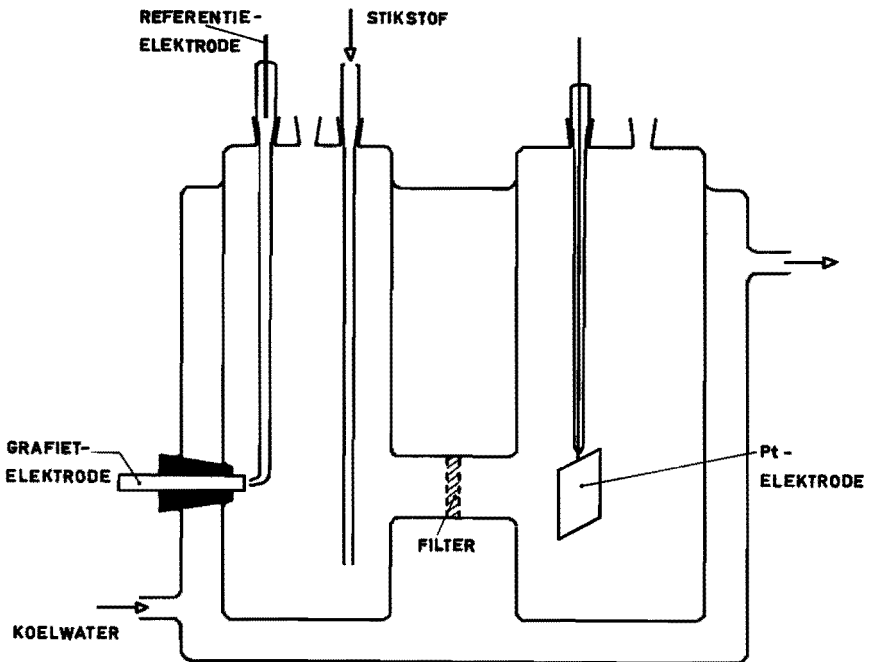


fig. 2.1 H-vormige elektrolysecel.

Een glasfilter met een diameter van 40 mm en een dikte van 2 mm verdeelt de cel in een anode- en een kathoderuimte van elk 250 cm^3 . De grafietelektrode bevindt zich centraal ten opzichte van het filter; de tegenelektrode in de kathoderuimte bestaat uit een platinaplaatje van 10 cm^2 . De elektrolysecel is gethermostreerd.

Bij alle experimenten gebruiken we, tenzij anders vermeld, een oplossing die per l 4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat. Ter verwijdering van het gevormde chloor wordt door de oplossing stikstof geleid. Een verzadigde of een 0.1 N calomelelektrode doet dienst als referentie-elektrode. Als zoutbrug dient een Luggin-capillair met agar-agar en KCl-oplossing.

Het Acheson-grafiet dat we als elektrodemateriaal gebruiken, heeft de volgende eigenschappen:

- poreusheid van 20%, bepaald door het grafiet te impregneren met water;
- schijnbaar soortelijk gewicht van 1.63 g/cm^3 .

Het grafiet wordt ingebed in kunststof dat bereid wordt door onverzadigde polyesterhars (synolite) bij kamertemperatuur te harden met cyclonox B-50 en accelerator HL-49. Bij dit deel van het onderzoek zijn twee typen grafietelektroden gebruikt:

- A. een grafietstaaf met lengte 60 mm en diameter 10.7 mm die gedeeltelijk omgeven is met een 2 mm dikke kunststoflaag; een dwarsdoorsnede van 0.90 cm^2 doet dienst als elektrode-oppervlak (fig. 2.2a); dit is de zogenaamde 60 mm dikke grafietelektrode.

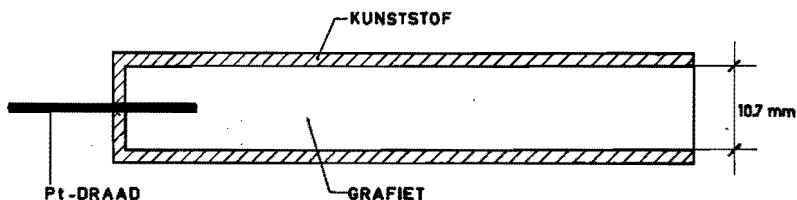


fig. 2.2a Grafietelektrode van het A-type.

- B. een elektrode bestaande uit een grafietblokje waarvan de afmetingen 7.0, 7.1 en d mm bedragen. De twee evenwijdige vlakken (7.0×7.1) vormen de oppervlakte van de grafietelektrode, die 1.00 cm^2 bedraagt. De afstand tussen beide vlakken noemen

we de dikte d van een grafietelektrode (fig. 2.2b); deze bedraagt 1.5, 2.0, 3.0 of 7.2 mm.

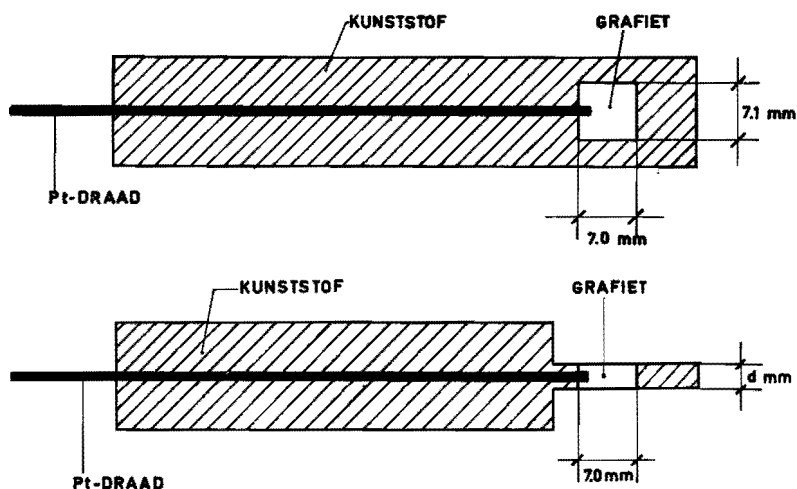


fig. 2.2b Grafietelektrode van het B-type.
 Bovenste figuur: zij-aanzicht.
 Onderste figuur: boven-aanzicht.

Voordat een nieuwe grafietelektrode als anode gebruikt wordt, is deze in vacuüm geïmpregneerd met een oplossing die per 1 4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat, zoals ook bij de elektrolyse wordt gebruikt.

Zoals in 1.2 vermeld is, verandert het oppervlak van een grafietelektrode als functie van de duur van de elektrolyse. Ter besturing van dit verschijnsel is een grafietelektrode gedurende perioden van 21 h bij 25 °C anodisch belast met 30 mA; na ieder tijdvak van 21 h hebben achtereenvolgens plaatsgevonden:

- kathodisch strippen volgens 2.2;
- spanningspulsmeting volgens 2.2.4;
- bepaling van de anodische oplaadcurve volgens 2.1.3;
- verversing van de elektrolyt.

Wordt een niet gebruikte grafietelektrode op de boven beschreven wijze anodisch belast en daarna kathodisch gestript dan treden, zoals in 4.1.3 geconcludeerd is, na een anodische belastingsduur van ongeveer 100 h sterke veranderingen op in de grootte

van het grafietoppervlak en in de aard van de zuurstofhuid, waarmee het grafietoppervlak bedekt is. Dit wordt het verouderen van een grafietelektrode genoemd.

Door de anodische belasting wordt de stabiele zuurstofhuid, die het grafietoppervlak bedekt, vervangen door een "anodische" zuurstofhuid (4.1.3). Een grafietelektrode die bedekt is met een stabiele zuurstofhuid wordt als nieuw beschouwd. Een grafietelektrode met een "anodische" zuurstofhuid wordt een verouderde grafietelektrode genoemd.

2.1.2. Verloop van de potentiaal met de tijd en de stroomdichtheid

De potentiaal van een grafietelektrode bij galvanostatische belasting is als functie van de elektrolysetijd bepaald met de in fig. 2.3 schematisch weergegeven opstelling (32). Met behulp van een gestabiliseerde Philips-gelijkrichter (GM 4561) en een regelbare weerstand van 100.000Ω stellen we een constante stroom in. De potentiaal wordt als functie van de tijd geregistreerd met een buisvoltmeter (Hewlett en Packard 412A) en een Multiscript-recorder (type 226253).

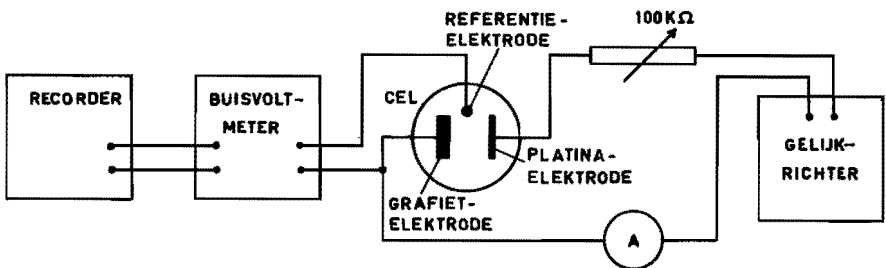


fig. 2.3 Schakeling voor het meten van het verband tussen potentiaal en tijd bij een constante stroomsterkte.

De weerstandspolarisatie - het spanningsverlies tussen de Luggin-capillair en de grafietelektrode - hebben we oscilloscopisch (Tektronix 535A) bepaald (33).

De potentiaal van een grafietelektrode wordt steeds, tenzij anders vermeld, opgegeven ten opzichte van de normaal waterstof-elektrode. Na 24 h elektrolyseren is een hoeveelheid zoutzuur

aan de cel toegevoegd equivalent aan de hoeveelheid die door elektrolyse omgezet is.

Ook is voor de chloorontwikkeling aan een grafietelektrode potentiostatisch het verband tussen potentiaal en geometrische stroomdichtheid bepaald. Tussen de referentie-elektrode (0.1 N of verzadigde calomelelektrode) en de grafietelektrode wordt met een Wenking-potentiostaat (61TR) een spanningsverschil aangelegd dat afgelezen wordt op een Philips-buisvoltmeter (GM 6020) (32). De gemeten waarden zijn gecorrigeerd voor de weerstandspolarisatie.

Voordat het verband tussen potentiaal en stroomdichtheid aan een nieuwe grafietelektrode opgemeten wordt, is deze geslepen met een nat-voorslijpparaat (Knuth-Rotor). Het oppervlak van een nieuwe is dan steeds zo identiek mogelijk. Daarentegen wordt een verouderde grafietelektrode vanzelfsprekend niet geslepen.

Achtereenvolgens worden bij de opname van de potentiaal-stroomdichtheidscurve de volgende handelingen verricht:

- een grafietelektrode gedurende 1 h belasten met een stroom van 30 mA; niet toegepast bij de metingen van de fig. 3.4 t/m 3.6;
- in het begin van de opname van de potentiaal-stroomdichtheidscurve met de potentiostaat de potentiaal zo regelen, dat de stroomsterkte een constante waarde heeft, die ligt tussen 0.01 en 0.04 mA; de toestand is na 1 tot 2 h stationair ;
- na iedere instelling van een positievere potentiaal 15 min wachten alvorens de potentiaal en de stroomdichtheid af te lezen.

2.1.3. Galvanostatische oplaadcurve

Bij galvanostatische belasting van een grafietelektrode is de oplaadcurve opgemeten met de in fig. 2.4 schematisch weergegeven opstelling (32).

Met een Wenking-potentiostaat (61TR) drukken we een bepaalde potentiaal op de grafietelektrode. Met een micro-switch schakelaar (Elliott type EB) wordt het potentiostatische circuit verbroken en met behulp van een Philips-gelijkrichter (GM 4561) en een regelbare weerstand een constante stroom ingeschakeld. De registra-

tie van de potentiaal als functie van de tijd geschiedt met een Tektronix-oscilloscoop (535A) en een Tektronix-camera (C-12).

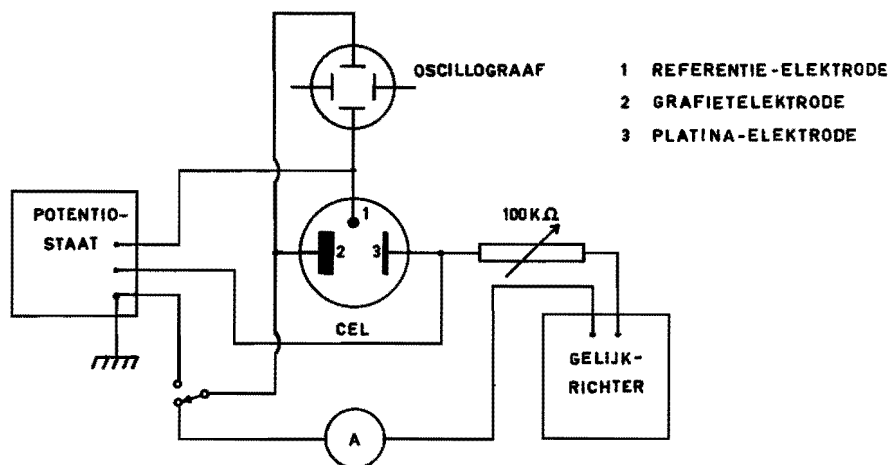


fig. 2.4 Schakeling voor het bepalen van een galvanostatische oplaadcurve.

2.1.4. Spanningspulsmeting

De capaciteit van grafietelektroden is bepaald met de door Berndt (34) beschreven methodiek. De gebruikte opstelling is in fig. 2.5 schematisch weergegeven.

Met een Wenking-potentiostaat stellen we tussen de verzadigde calomel- en de grafietelektrode een potentiaal in waarop een potentiaalsprong wordt gesuperponeerd. Deze potentiaalsprong regelen we met twee regelbare potentiometers. Een impulsgever stuurt het Clare-relais (HGS 1019) met een frequentie van 0.07 Hz. Het potentiaalverschil over de weerstand van 1000Ω is een maat voor de stroomsterkte. Deze wordt als functie van de tijd gemeten met een Tektronix-oscilloscoop (535A) en geregistreerd met een Tektronix-camera (C-12). De impulsgever synchroniseert de potentiaalsprong en het daardoor veroorzaakte beeld op de oscilloscoop. Ter voorkoming van een zeer hoge stroomsterkte in het begin van de spanningspuls verminderen we de steilheid van de potentiaalsprong door een condensator van $2 \mu\text{F}$ in het circuit op te nemen.

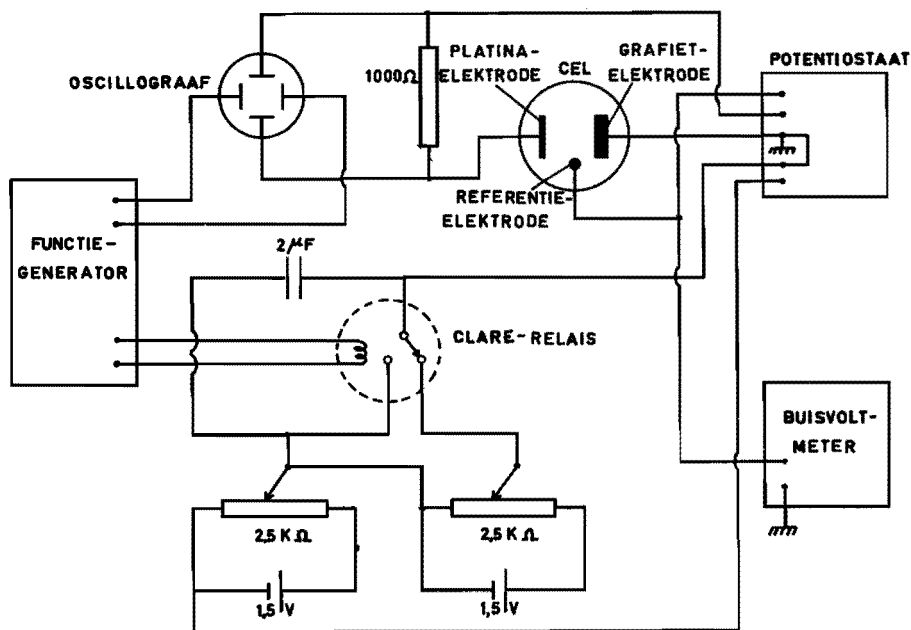


fig. 2.5 Schakeling voor het meten van het verband tussen stroomsterkte en tijd na het potentiostatisch aanleggen van een spanningsprong.

2.1.5 Meting van de wisselstroomimpedantie

Deze methodiek is toegepast om de wisselstroomimpedantie van grafietelektroden te bepalen. In fig. 2.6 is de gebruikte opstelling schematisch weergegeven.

Als elektrolysecel dient een bekerglas van 800 cm^3 , zij wordt steeds op $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gehouden. Twee geplatineerde platinaplaten waarvan het geometrisch oppervlak in totaal 100 cm^2 bedraagt doen dienst als tegenelektrode.

De grafietelektrode wordt eerst gepolariseerd met een constante gelijkstroom tot een constante potentiaal bereikt is. Vervolgens wordt de impedantie van de elektrode gemeten met behulp van een kleine wisselstroom die op de gelijkstroom gesuperponeerd wordt. Tijdens de meting verandert de potentiaal van de elektrode bijna

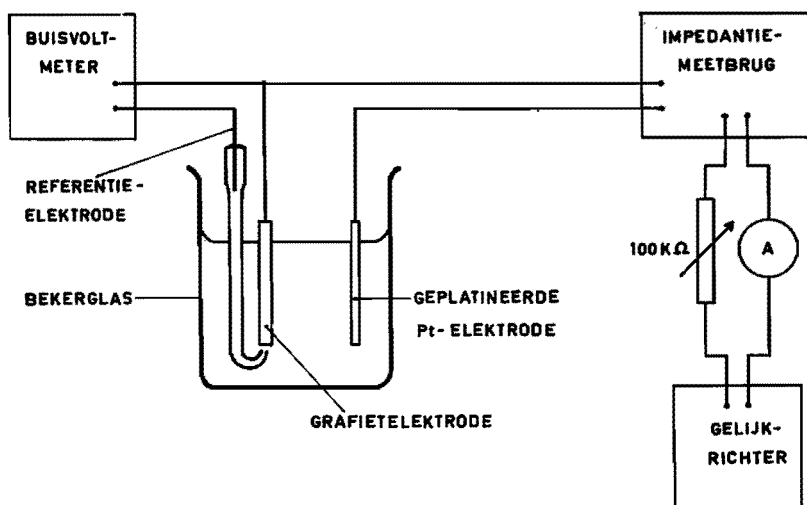


fig. 2.6 Schema voor het meten van de impedantie van een elektrolysecel.

niet. De metingen zijn uitgevoerd met behulp van een Radiometer-impedantiemeter (GB 11b). Dit instrument geeft direct de absolute grootte en de fasehoek van de impedantie van de cel aan. Met een Philips-gelijkrichter (GM 4561) en een regelbare weerstand van 100.000Ω is een constante stroom aangelegd. Een Philips-buisvoltmeter (GM 6020) geeft het potentiaalverschil tussen de grafiet- en de verzadigde calomelelektrode aan. Bij de experimenten zonder gelijkstroombelasting wordt het galvanostatisch circuit niet gebruikt.

2.2 Kathodisch strippen van in grafiet opgenomen chloor

Vetter en Knaak (35) hebben de door een Pt-membraan gediffundeerde hoeveelheid atomaire waterstof gemeten door potentiostatisch de lading te bepalen die nodig is voor het oxyderen van de in het metaal gediffundeerde waterstofatomen; dit wordt anodisch strippen genoemd.

Een overeenkomstige methodiek gebruiken we om de diffusie van chloor in grafiet te onderzoeken en om de in het grafiet opgenomen hoeveelheid chloor te meten. Het schema van de gebruikte op-

De grafietelektrode wordt belast met een constante anodische stroom die met een Philips-gelijkrichter (GM 4561) en een regelbare weerstand van 100.000Ω ingesteld wordt. Hierna wordt met een schakelaar het galvanostatisch circuit verbroken en potentiostatisch (Wenking 61TR) de grafietelektrode op een bepaalde potentiaal gehouden. Ter vaststelling van de lading die bij het kathodisch strippen gebruikt is voor het reduceren van de in het grafiet opgenomen hoeveelheid chloor wordt de kathodische stripstroom gemeten als functie van de tijd. Hiertoe wordt de spanning over de weerstand van 40 ohm geregistreerd met een Varian-schrijver (G-14). Door planimetreren van de stripstroom-tijd-curve is de lading nodig om het chloor te reduceren bepaald.

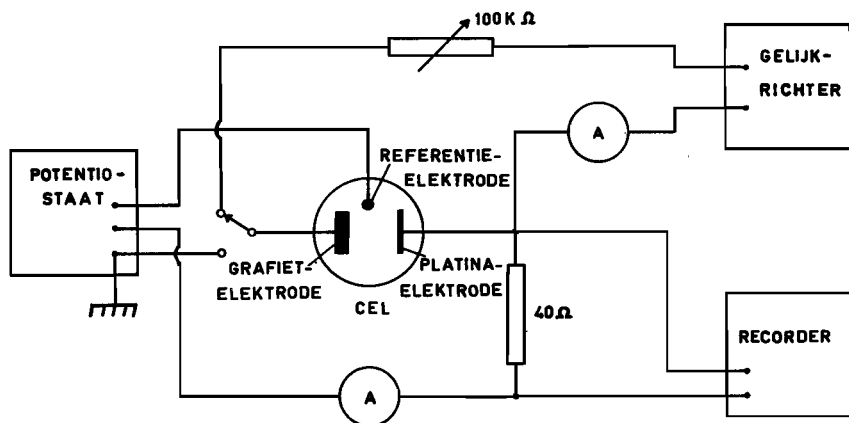


fig. 2.7 Opstelling voor het meten van de kathodische stripstroom-tijdcurve.

Ter registratie van de stripstroom-tijd-curve is in het begin van het kathodisch strippen de stripstroom gelimiteerd tot maximaal 25 mA . Dit is bereikt door tussen de werkelektrode-uitgang van de potentiostaat en de grafietelektrode een regelbare weerstand van 30Ω te plaatsen. Bij de aanvang is deze ingesteld op 30Ω ; naar gelang de grootte van de stripstroom is de weerstand na 0.5 tot 3 min uitgeschakeld.

Aangezien de uitslag van de Varian-recorder bij stroomsterkten kleiner dan 0.5 mA te gering is voor nauwkeurige aflezing, is aan het einde van het kathodisch strippen het verloop van de stroomsterkte gevolgd op een ampèremeter met een volledige schaaluitslag voor 1 mA .

Tijdens de elektrolyse van een oplossing die per 1 4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat, borrelt stikstof door de elektrolyt zodat het opgeloste chloor praktisch geheel uit de elektrolyt verwijderd wordt. Ter bepaling van de grensstroomdichtheid van de reductie van het chloor dat nog in de oplossing aanwezig is, is in de elektrolyt een platina-elektrode van 1 cm^2 geplaatst die vlak voor het kathodisch strippen parallel geschakeld wordt aan de grafiet-elektrode. Tussen de platina-elektrode en de weerstand van 30Ω is een weerstand van 1Ω aangebracht, waarover het potentiaalverschil met een Hewlett en Packard-buisvoltmeter (412A) gemeten wordt.

2.3 Gasontwikkelingssnelheid en potentiaal van de grafietanode na uitschakelen van de elektrolysestroom

2.3.1. Elektrolysecel en grafietelektroden

De elektrolyse wordt uitgevoerd in een cel, zoals geschetst is in fig. 2.8.

Als anode doet een staaf Acheson-grafiet dienst met een diameter van 27 mm en een geometrisch oppervlak van 100 cm^2 . Deze staaf is omringd door een stroomverdelingskap ten einde de stroomdichtheid over het oppervlak zo gelijkmatig mogelijk te maken. Als kathode dient een geperforeerde nikkelplaat welke bedekt is met een als diafragma dienstdoend poreus filter van kunststof (polyethyleen glycolterephthalaat).

Tijdens de elektrolyse stroomt een 5 M NaCl-oplossing vanuit een voorraadfles in de anoderuimte van 700 cm^3 , terwijl de druk onder het filter zodanig met de waterkolom geregeld wordt dat de doorloopsnelheid voldoende groot is om de pH in de anoderuimte op ongeveer 1.5 te handhaven.

Om na het uitschakelen van de stroom het vloeistofniveau in de cel constant te kunnen houden, is tussen anode en filter een 43 mm wijde kraan aangebracht. In de pekeltoevoerleiding is bovendien een elektromagnetische afsluiter geplaatst. De kraan heeft evenals de cel een dubbele wand, zodat door circulatie van water uit een thermostaat de temperatuur constant gehouden kan worden.

Geëlektrolyseerd is met een stroomsterkte van 4.5, 3.0, 2.0 en 1.5 A. Als spanningsbron hebben vier in serie geschakelde 12 volts accu's gediend. De benodigde spanning is zo groot tengevolge van

de hoge elektrolytweerstand tussen de anode en kathode. Deze weerstand bedraagt bij 25 °C en een stroomsterkte van 4.5 A ongeveer 7 Ω .

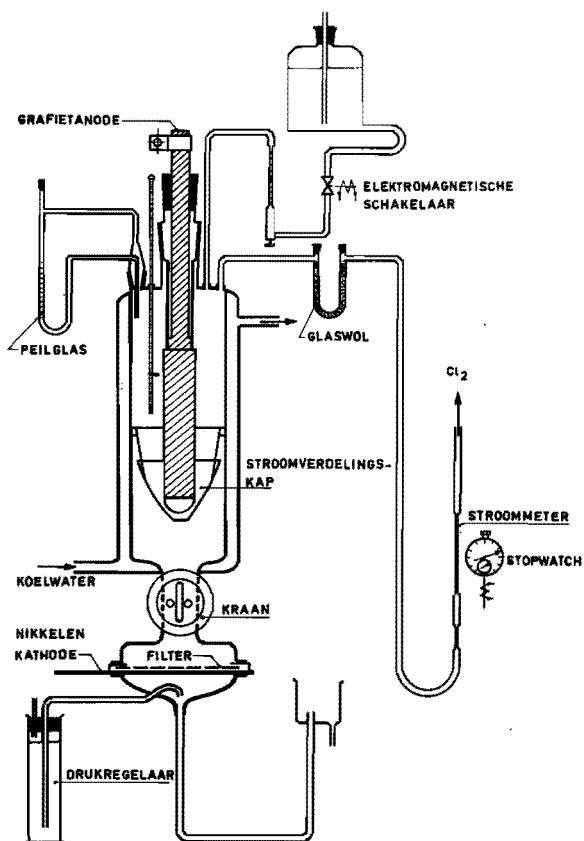


fig. 2.8 De bij de nagasexperimenten gebruikte elektrolysecel, elektroden, en opstelling voor het meten van de nagasnelheid.

De grafietelektroden van 100 cm², welke bij de nagasmetingen gebruikt zijn, zijn verouderd door deze in 5 M NaCl met pH = 1.5 gedurende perioden van 4 tot 8 h anodisch te belasten met 3.0 of 4.5 A en daarna in een 5 M NaCl-oplossing te plaatsen. Een grafietelektrode, die verouderd is door deze in totaal met ongeveer

500 Ah te belasten, wordt een verouderde grafietelektrode genoemd. Deze is bij het grootste deel van de nagasmetingen gebruikt. Enkele experimenten zijn verricht met een grafietelektrode die slechts ongeveer 30 Ah anodisch belast is geweest; deze grafietelektrode wordt als nieuw beschouwd.

2.3.2. Bepaling van de gassnelheid

De opstelling voor het meten van de gassnelheid is ook in fig. 2.8 schematisch gegeven. De elektrolysecel evenals het chloorcircuit bevinden zich in een ruimte die op constante temperatuur (± 1 °C) gehouden wordt.

Het ontwikkelde chloor wordt via een met glaswol gevulde U-buis geleid door een gasstroommeter (Fischer en Porter 08 - 1/16 - 08 - 4/36). Deze is geijkt met een chloorstroom, welke verkregen is door elektrolyse van een met zoutzuur aangezuurde NaCl-oplossing aan een platina-anode. Met de stroommeter kunnen gassnelheden van ongeveer 2 tot 50 cm³/min gemeten worden. Naast de stroommeter is een relaisstopwatch (Hanhart) opgesteld; beide worden verlicht met een projektielamp. De stopwatch en de bewegingen van het safieren vlottertje in de stroommeter worden gefilmd met twee beelden per s.

Vlak vóór het uitschakelen van de elektrolysestroom wordt de filmcamera gestart. Met behulp van een schakelbord worden tegelijkertijd:

- de elektrolysestroom uitgeschakeld;
- de circulatie van de temperatuurregeling gestopt;
- de pekeltoevoer gestopt;
- de stopwatch gestart.

Binnen 3 s daarna is de kraan dichtgedraaid. Vooral kort na het uitschakelen van de stroom wordt de gemeten gassnelheid beïnvloed door enige storende factoren:

- de druk in het chloorcircuit daalt doordat de gasontwikkeling geringer wordt; dit heeft bovendien tot gevolg dat het vloeistofniveau in de cel stijgt;
- in de cel verandert de temperatuur doordat warmteuitwisseling tussen de elektrolyt en de koelvloeistof optreedt.

Ten einde de invloed van bovenstaande factoren te bepalen zijn gelijke experimenten verricht met een platina-anode van dezelfde afmetingen, welke geen nagaseffect vertoont.

In een periode van 4 tot 8 h elektrolyseren heeft de eerste meting van de nagassnelheid na ongeveer 2 h plaats gevonden; de elektrolyse-omstandigheden zijn reeds na ongeveer 1 h stationair. De volgende metingen in een periode zijn achtereenvolgens uitgevoerd na een elektrolysetijd van 40 min, welke tijd voldoende bleek voor het verkrijgen van constante resultaten. De duur van een nagasmeting heeft ongeveer 2 min bedragen.

2.3.3. Bepaling van de potentiaal als functie van de nagastijd

Het potentiaalverloop na uitschakelen van de stroom is gemeten met de in fig. 2.3 gegeven schakeling.

Als referentie-elektrode dient een verzadigde calomelelektrode. De nauwkeurigheid van de meting is vergroot door een deel van het potentiaalverschil tussen grafietelektrode en referentie-elektrode te compenseren met een Weston-normaalelement.

De experimenten met een grafietelektrode van 100 cm^2 , verouderd op de in 2.3.1. beschreven wijze, zijn uitgevoerd in de in fig. 2.8 weergegeven cel; die met een 60 mm dikke elektrode, verouderd zoals in 2.1.1 beschreven, in de cel weergegeven in fig. 2.1.

2.4 Vorming van zuurstof uit geadsorbeerd chloor en loog

Wordt de hoeveelheid zuurstof bepaald, die aan een met chloor beladen grafietelektrode ontstaat indien deze in loog gedompeld wordt, dan wordt de keukenzoutelektrolyse uitgevoerd in een cel zoals die in fig. 2.9 weergegeven is.

Als anode dient een in 2.3.1. beschreven grafietelektrode van 100 cm^2 , die omgeven is met een kunststoflaag in plaats van een glazen huls, als kathode doen twee platina-elektroden van elk 5 cm^2 dienst. Een glazen cylinder, waarin gaatjes met een diameter van ongeveer 1 mm gemaakt zijn, verdeelt de cel in een anode- en kathoderuimte van elk ongeveer 1 l. De temperatuur in de cel wordt met een thermostaat op constante temperatuur gehouden. Vlak voor het uitschakelen van de stroom wordt het gasopvangvat in de cel geplaatst en geheel gevuld met de gebruikte elektrolyt.

Bij deze experimenten gebruiken we als elektrolyt een oplossing die per 1 mol NaCl en 1 mol HCl bevat. Het tijdens de elektrolyse gevormde chloor wordt met stikstof uit de oplossing verwijderd. Ook wordt het gasopvangvat met stikstof gespoeld. Vlak voor

het stoppen van de elektrolyse verminderen we de elektrolyt in de cel tot ongeveer 1 l waarna we ongeveer 500 cm³ gedestilleerd water toevoegen. Direct na uitschakeling van de stroom wordt 250 cm³ 10 M NaOH toegevoegd. Het gedestilleerde water en loog zijn met stikstof vrij van zuurstof gemaakt.

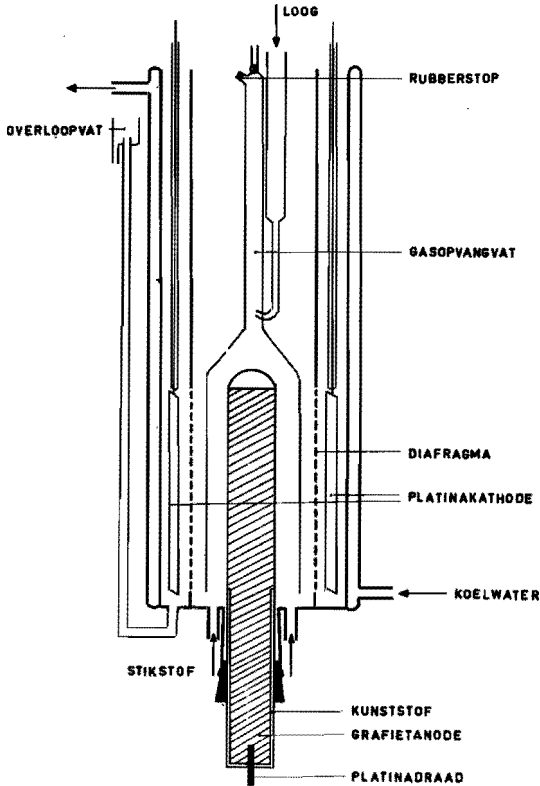


fig. 2.9 Elektrolysecel en gasopvangvat, gebruikt bij het bepalen van de hoeveelheid zuurstof die na uitschakelen van de stroom en na toevoegen van loog aan een grafietelektrode ontstaat.

De analyse van het gas is gaschromatografisch (F and M., Laboratory Chromatograph model 700) uitgevoerd.

Onder bovengenoemde elektrolyse-omstandigheden is ook de hoeveelheid chloor die tijdens de elektrolyse door een grafietelektrode is opgenomen door kathodisch strippen (2.2) bepaald.

HOOFDSTUK 3

RESULTATEN VAN DE METINGEN

3.1. Potentiaal als functie van belastingsduur en van veroudering

Dit verband is op de in 2.1.2. beschreven wijze bepaald.

De bij 25 °C en $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ gemeten potentiaal ϵ is in fig.3.1 grafisch weergegeven als functie van de elektrolysetijd t_A voor

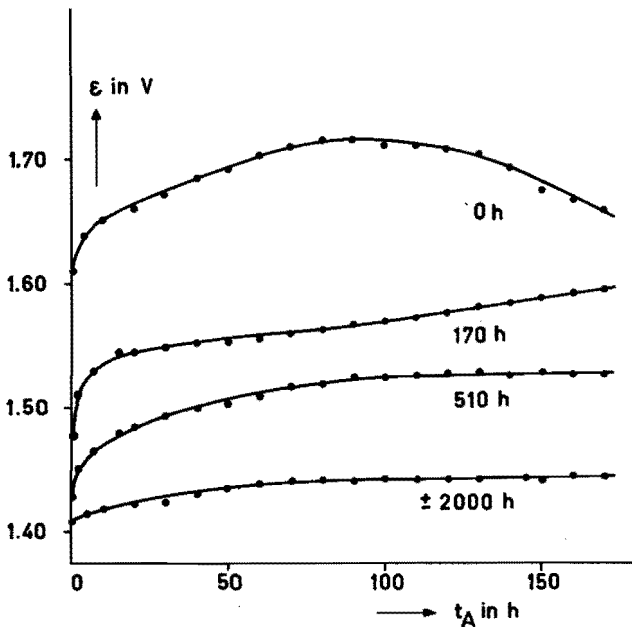


fig. 3.1 ϵ tegen t_A bij 25 °C en bij $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ voor een 3.0 mm dikke grafiotelektrode die gedurende 0 h, een periode van 170 h, drie perioden van 170 h en in totaal ongeveer 2000 h anodisch belast is geweest.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l, N₂ doorgeleid. 33

een 3.0 mm dikke grafietelektrode die resp.:

1. nieuw is;
2. voordien 170 h bij 25 °C anodisch belast is geweest met $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ en daarna kathodisch gestript is volgens de in 2.2 beschreven methodiek;
3. 3 keer op de in 2. beschreven wijze behandeld is geweest;
4. nadat de experimenten beschreven in 3. en 3.6 verricht zijn voor deze meting is gebruikt.

Deze experimenten zijn ook nog aan verscheidene andere grafietelektroden verricht; steeds waren de resultaten analoog aan die, welke in fig. 3.1 weergegeven zijn.

De elektrolyseduur van bovengenoemde experimenten bedroeg ongeveer 170 h. In fig. 3.2 is eveneens het verband tussen de potentiaal en de elektrolysetijd uitgezet voor een grafietelektrode

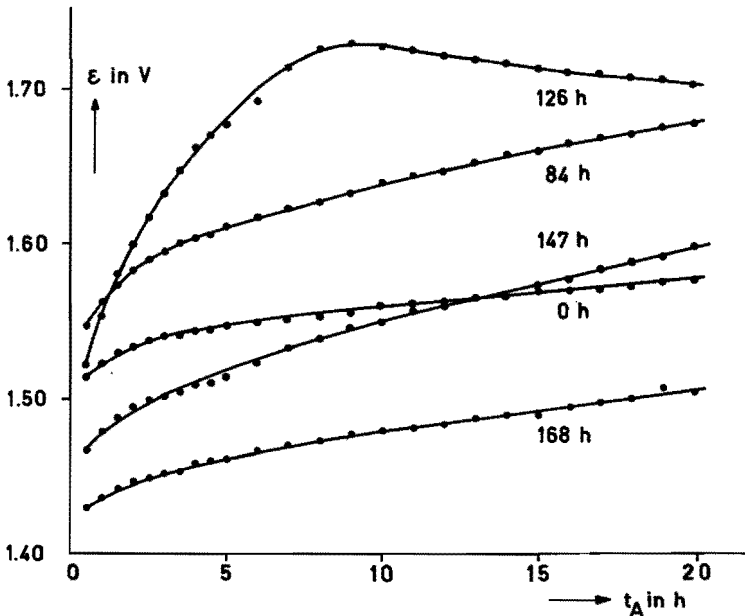


fig. 3.2 ϵ tegen t_A bij 25 °C en bij $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ voor een 2.0 mm dikke grafietelektrode die gedurende verschillende perioden van 21 h anodisch belast is geweest.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l, N_2 doorgeleid.

die in periodes van slechts 21 h anodisch belast is geweest. Bij de curven is het aantal h vermeld die de grafietelektrode reeds eerder anodisch belast is geweest. Ook in dit geval is telkens na een anodische belasting van 21 h de grafietelektrode kathodisch gestript.

In fig. 3.2 zijn de resultaten ditmaal echter weergegeven voor een 2.0 mm dikke grafietelektrode. Voor verscheidene andere grafietelektroden met verschillende dikte zijn analoge resultaten verkregen.

Voor een nieuwe grafietelektrode hebben ook Suzuki c.s. (13) het verband tussen de potentiaal en de elektrolysetijd onderzocht en wel bij 40 °C en $J_A = 50 \text{ mA/cm}^2$. Hun eerste meetpunt ligt na een elektrolyseduur van 25 h waarbij de potentiaal 1.72 V bedraagt. Hierna daalt de potentiaal voortdurend als functie van de elektrolysetijd. Uit fig. 3.1 blijkt dat eerst nadat de potentiaal gestegen is tot ongeveer 1.70 V daling van de potentiaal met de elektrolysetijd optreedt, zodat geconcludeerd mag worden dat de in fig. 3.1 weergegeven resultaten niet in strijd zijn met de door Suzuki c.s. gevonden resultaten.

3.2 Verband tussen potentiaal en stroomdichtheid

Zowel voor nieuwe als voor verouderde grafietelektroden is volgens de in 2.2 beschreven methodieken galvanostatisch en potentiostatisch het verband tussen de potentiaal ϵ en de geometrische stroomdichtheid J_A bepaald en wel bij verschillende temperaturen en bij al of niet leiden van chloor door de oplossing. Vond geen doorleiden van chloor plaats dan bevatte de elektrolyt bij het begin van de opname van de $\epsilon - \log J_A$ - curve uiteraard slechts die hoeveelheid chloor, welke tijdens de voorelektrolyse gevormd was. De potentiaal of stroomsterkte werd eerst gemeten nadat de desbetreffende stroom of potentiaal 15 min ingesteld was geweest.

De reversibele potentiaal ϵ_r^* in een bij 1 atmosfeer met chloor verzadigde NaCl-oplossing bleek met een platina-elektrode beter reproduceerbaar bepaald te kunnen worden dan met een grafietelektrode. Ter bepaling van ϵ_r^* werd de potentiaal van de platina-elektrode bij $J_A = 0.1, 0.2, 0.3$ en 0.4 mA/cm^2 gemeten. Bij deze stroomdichtheden bleek het verband tussen potentiaal en stroomdichtheid lineair te zijn.

Nieuwe grafietelektroden

Voor een nieuwe 60 mm dikke grafietelektrode in een aangezuurde keukenzoutoplossing, waar geen chloorgas doorgeleid is, is in fig. 3.3 het verband tussen ϵ en $\log J_A$ bij 25 °C weergegeven. Bij het doorleiden van chloor werden gelijke waarden gevonden.

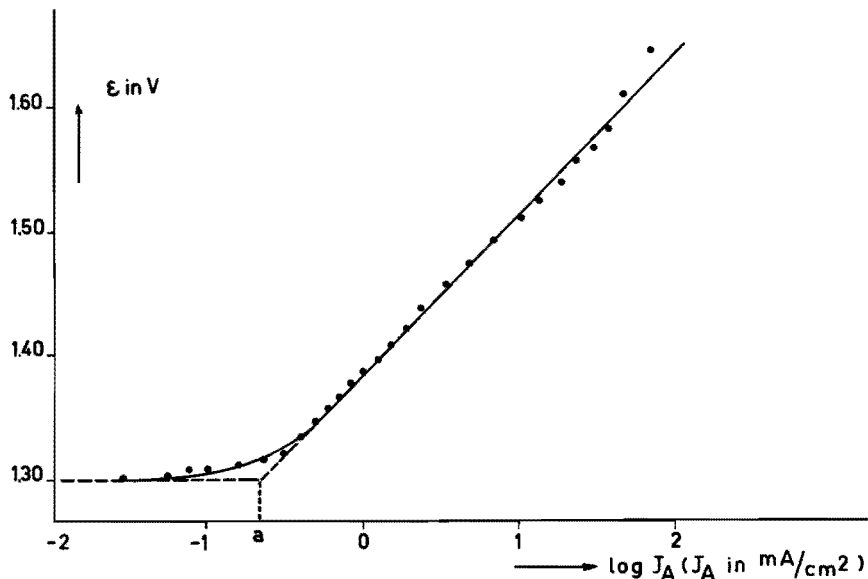


fig. 3.3 ϵ tegen $\log J_A$ bij 25 °C voor een nieuwe 6.0 mm dikke grafietelektrode.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

Voor de opname van de $\epsilon - \log J_A$ - curve bevatte de elektrolyt de hoeveelheid chloor die in 1 h elektrolyseren met $I_A = 30$ mA gevormd is.

Wachttijd tussen instellen van potentiaal en aflezen van stroomsterkte: 15 min.

Voor nieuwe grafietelektroden blijkt dus het verband tussen de overspanning η en de geometrische stroomdichtheid J_A bij $\eta > 0.03$ V aan de Tafel-vergelijking: $\eta = a + b \log J_A$ te voldoen. Behalve de constanten van de Tafel-vergelijking kan uit de in fig. 3.3 weergegeven resultaten de reversibele potentiaal ϵ_r bepaald worden en wel door lineaire extrapolatie van de $\epsilon - J_A$ - relatie bij $J_A < 0.1$ mA/cm²; in dit gebied bleek ϵ lineair toe te nemen met J_A .

Bij andere temperaturen uitgevoerde metingen leverden de in tabel 3.1. vermelde waarden voor de vorming van chloor aan een nieuwe grafietelektrode, nl.

- de reversibele potentiaal ϵ_r ;
- de constanten a en b van de Tafel-vergelijking;
- de doorgangsfactor α uit $\alpha = \frac{RT}{bF}$.

Tabel 3.1

T in $^{\circ}\text{C}$	ϵ_r in V	a in V	b in mV	α
14.5	1.31	-0.63	151	0.38
25	1.30	-0.60	127	0.46
30	1.30	-0.61	123	0.49
40	1.30	-0.57	102	0.61
50	1.29	-0.57	101	0.63

Verouderde grafietelektroden

Voor een verouderde 60 mm dikke grafietelektrode zijn in fig.3.4 grafisch weergegeven de $\epsilon - \log J_A$ - curven bij 25 $^{\circ}\text{C}$ onder al of niet leiden van chloor. Uit fig. 3.4 volgt dat bij doorleiden van chloor door extrapolatie van de $\epsilon - \log J_A$ - curve de reversibele potentiaal 1.30 V wordt verkregen, terwijl daarentegen bij niet doorleiden van chloor de potentiaal ϵ bij $J_A < 1 \text{ mA/cm}^2$ vrijwel lineair afneemt met dalende J_A .

De invloed van de temperatuur op de samenhang tussen ϵ en J_A bij al of niet doorleiden van chloor blijkt uit de figuren 3.5 en 3.6.

In tegenstelling tot de eerder toegepaste wachttijd van 15 min is het verband tussen potentiaal ϵ en stroomdichtheid J_A aan verouderde grafietelektroden bepaald door na het galvanostatisch instellen van de stroom 8 tot 16 h te wachten alvorens de potentiaal op te meten. Gedurende het gehele experiment werd stikstof doorgeleid.

Dit verband is bij verschillende temperaturen bepaald aan verscheidene verouderde grafietelektroden met verschillende dikte. De resultaten van een van deze, nl. de 2.0 mm dikke grafietelek-

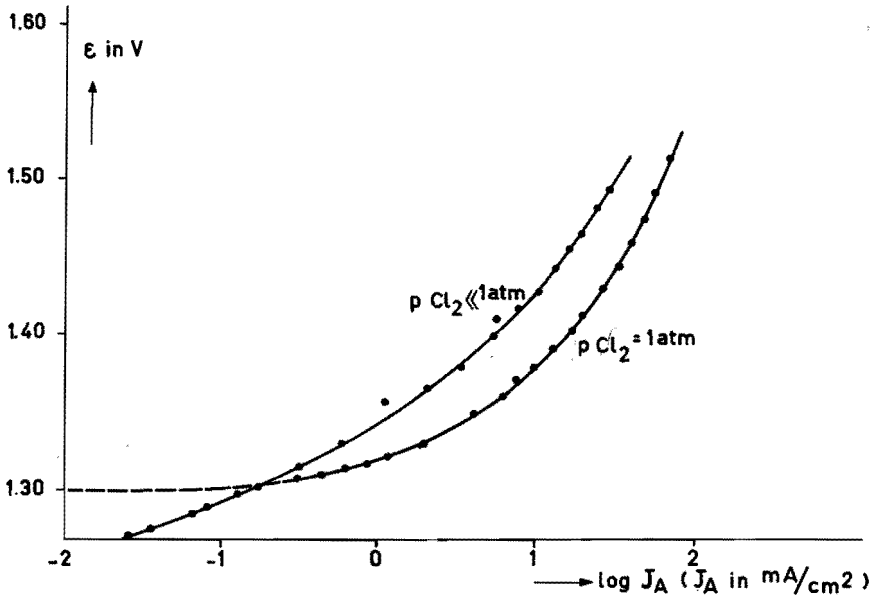


fig. 3.4 ϵ tegen $\log J_A$ bij 25 °C voor een verouderde 6.0 mm dikke grafietelektrode.
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l, al of niet doorgeleid met Cl_2 .
 Voor de opname van de $\epsilon - \log J_A$ - curve bij doorleiden met chloor is gedurende 30 min geëlektrolyseerd met $J_A = 30 \text{ mA}/\text{cm}^2$.
 Wachtijd tussen instellen van de potentiaal en aflezen van de stroomsterkte: 15 min.

trode, zijn in fig. 3.7 grafisch weergegeven. Voor de andere grafietelektroden werden analoge resultaten verkregen.

In het navolgende is de gemiddelde helling van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log J_A$ - curve gegeven. Deze is bij de verschillende temperaturen bepaald uit 4 tot 8 experimenten.

Gemiddeld bedraagt de helling bij 16, 25 en 40 °C:

bij $J_A < 2.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ resp. 54 ± 3 , 50 ± 3 en 40 ± 3 mV;

bij $10 \text{ mA}/\text{cm}^2 < J_A < 90 \text{ mA}/\text{cm}^2$ resp. 180 ± 20 , 160 ± 20 en 130 ± 10 mV.

Deze resultaten zullen in 4.5.4 gebruikt worden bij het vaststellen van het reactiemechanisme van de vorming van chloor.

fig. 3.5

$(\epsilon - \epsilon_r^*)$ tegen $\log J_A$ bij 16, 25 en 40 °C voor een verouderde 2.0 mm dikke grafietelektrode.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l. Wacht-tijd tussen instellen van stroomsterkte en aflezen van potentiaal 15 min.

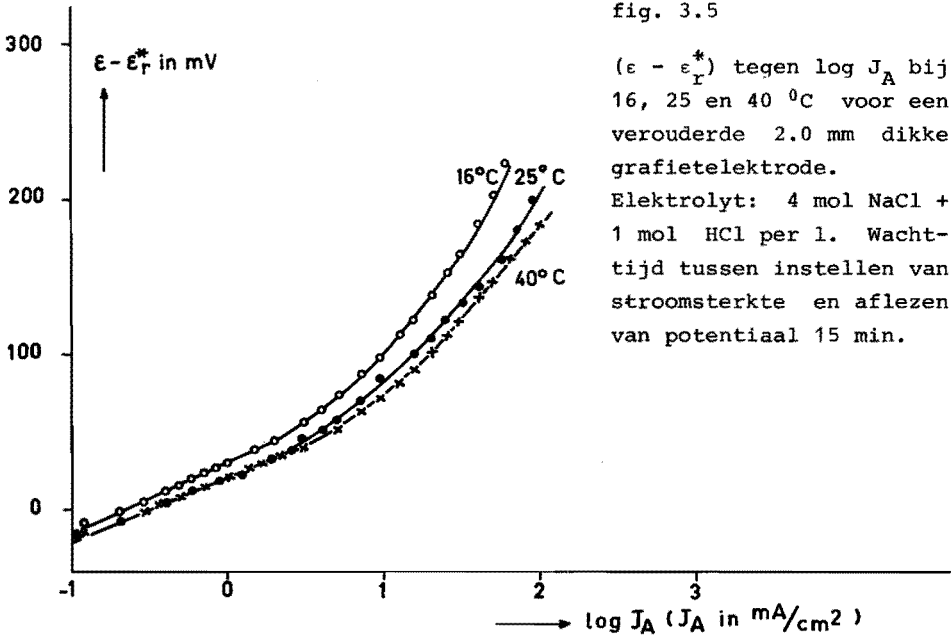
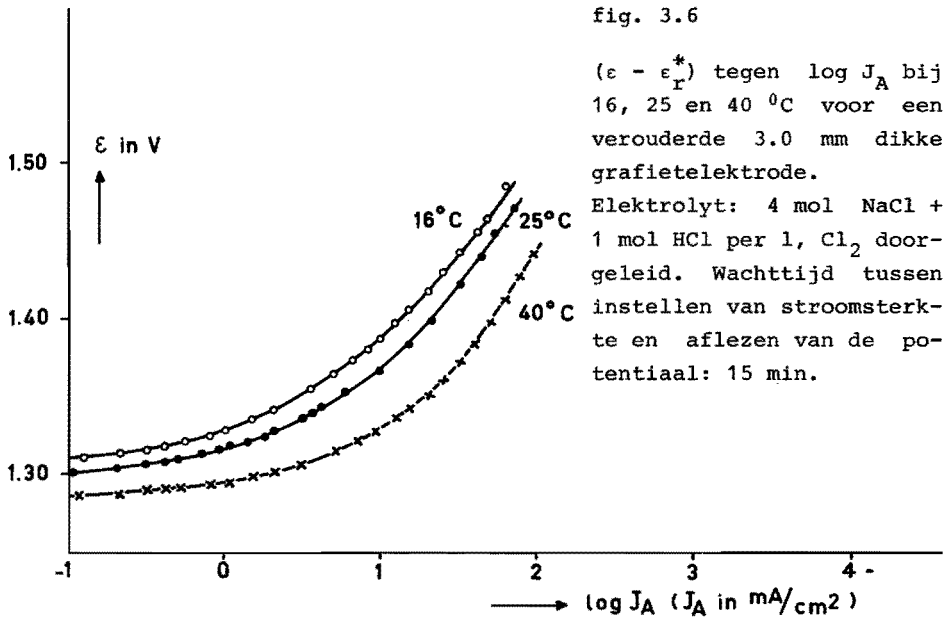


fig. 3.6

$(\epsilon - \epsilon_r^*)$ tegen $\log J_A$ bij 16, 25 en 40 °C voor een verouderde 3.0 mm dikke grafietelektrode.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l, Cl₂ doorgeleid. Wacht-tijd tussen instellen van stroomsterkte en aflezen van de potentiaal: 15 min.



Uit de gevonden $(\epsilon - \epsilon_r) - \log J_A$ - curven van bovenstaande experimenten is ook de gemiddelde waarde van $\epsilon - \epsilon_r^*$ bij $J_A = 1 \text{ mA/cm}^2$ bepaald. Deze bedraagt bij 16, 25 en 40 °C resp. 34 ± 4 , 21 ± 2 en $15 \pm 2 \text{ mV}$. Deze waarden worden gebruikt bij het berekenen van de activeringsenergie van de vorming van chloor (4.5.5.1.1).

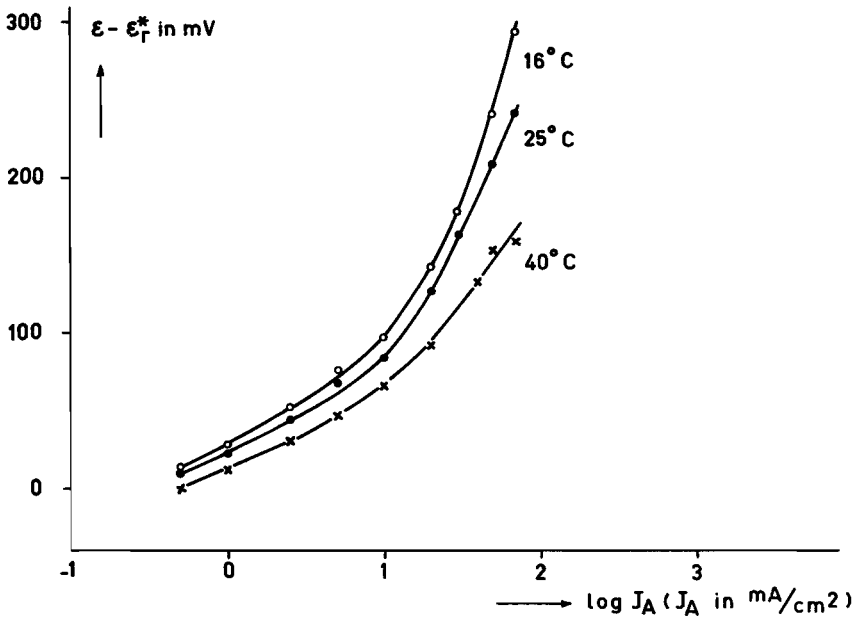


fig. 3.7 Verband tussen $(\epsilon - \epsilon_r^*)$ en J_A bij 16, 25 en 40 °C voor een verouderde 2.0 mm dikke grafietelektrode. Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l, N₂ doorgeleid. Wachtijd tussen instellen van de stroomsterkte en het aflezen van de potentiaal: 8 tot 16 h.

3.3 Laden van het grafietoppervlak

Volgens de in 2.1.3 beschreven methodiek is het verloop van de potentiaal bepaald indien een grafietelektrode galvanostatisch wordt opgeladen vanaf een potentiostatisch ingestelde potentiaal. Dit is gemeten bij verschillende stroomdichtheden, temperaturen, elektrolyten en als functie van de totale belastingsduur. Een karakteristieke anodische en een kathodische oplaadcurve ($\epsilon - t_g$ -curve)

is in fig. 3.8 grafisch weergegeven bij 25 °C en een geometrische stroomdichtheid J_A van 55 mA/cm² voor een verouderde grafiotelektrode in een oplossing die per 1 4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat. De potentiostatisch ingestelde aanvangspotentiaal - dit is de potentiaal bij $t_g = 0$ - bedroeg bij het anodisch opladen -330 mV en bij het kathodisch opladen 240 mV.

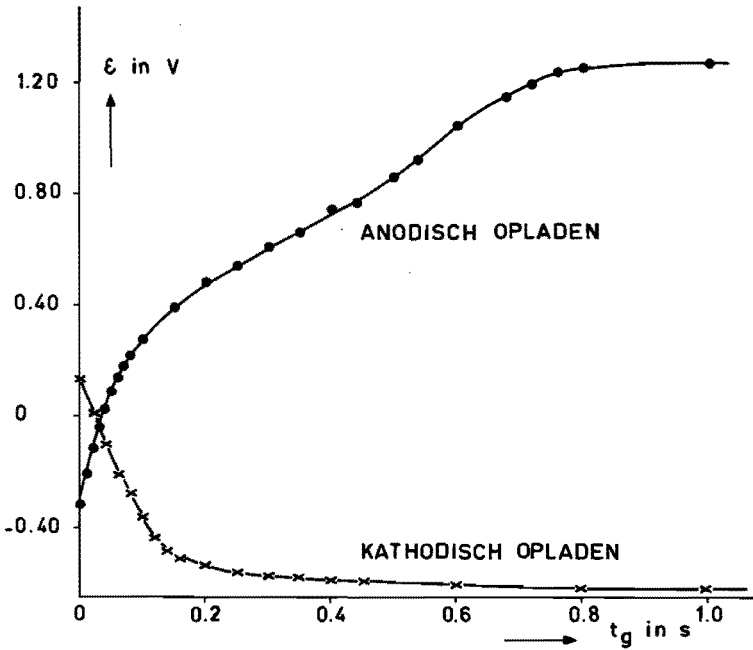


fig. 3.8 Anodische en kathodische $\epsilon - t_g$ - curven voor een verouderde grafiotelektrode bij 25 °C en bij resp. $J_A = 55 \text{ mA/cm}^2$ en $J_C = 55 \text{ mA/cm}^2$. Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

Op grond van het te verwachten verband tussen de potentiaal en de tijd bij het galvanostatisch opladen van een ideale poreuze elektrode (4.1.1) zijn de in fig. 3.8 weergegeven resultaten in fig. 3.9 nogmaals gegeven door de potentiaal grafisch uit te zetten tegen de wortel uit de tijd.

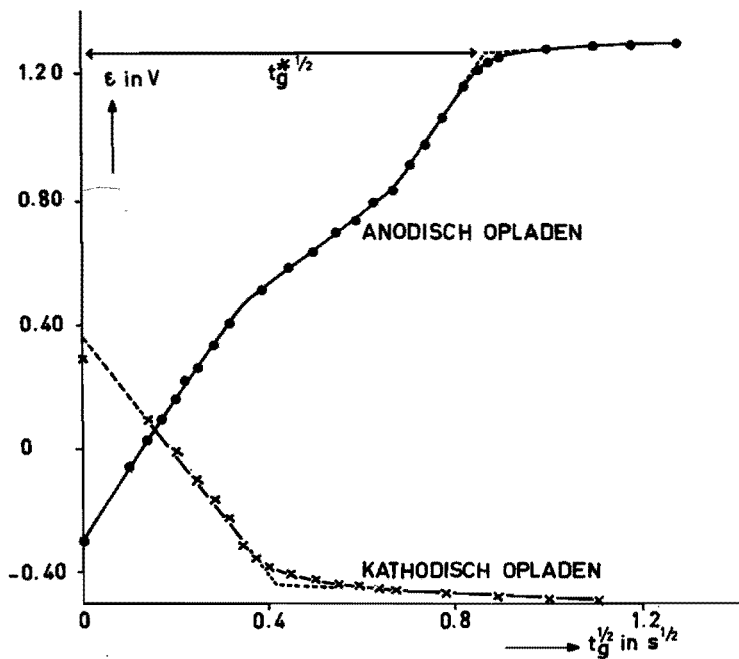


fig. 3.9 Anodische en kathodische $\epsilon - t_g^{\frac{1}{2}}$ - curve voor een verouderde grafietelektrode bij 25°C en bij resp. $J_A = 55 \text{ mA/cm}^2$ en $J_C = 55 \text{ mA/cm}^2$.
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

De anodische $\epsilon - t_g^{\frac{1}{2}}$ - curve bestaat uit drie delen met verschillende helling. Zoals in 4.1.2 toegelicht is, wordt in het eerste deel - de helling is hierin het grootst - alleen de dubbellaag opgeladen. In het tweede deel, dat in de literatuur (36) overgangsgedebied genoemd wordt, vindt bovendien bedekking van het grafioppervlak met zuurstof plaats; zoals later in 4.1.2 zal blijken. Het derde deel geeft de vorming van chloor aan.

Volgens de in 4.1.2 gegeven uiteenzetting is het onwaarschijnlijk dat bij galvanostatisch opladen de grafietelektrode zich in het overgangsgedebied als een ideale poreuze elektrode gedraagt. De door Vetter (36) beschreven methode ter bepaling van het deel van de toegevoerde lading die gebruikt wordt voor het opladen van de dubbellaag en van het deel dat voor de bedekking van het grafioppervlak

pervlak gebruikt wordt, kan dan niet toegepast worden. De reden is, dat in het bijzonder bij poreuze elektroden, deze methodiek bijzonder gevoelig is voor een fout in de helling van het eerste deel (fig. 3.9) en dit stelt eisen aan de nauwkeurigheid van de bepaling die in dit onderzoek niet vervuld waren. In plaats van beide delen afzonderlijk te bepalen, is daarom slechts de som van de lading voor het laden van de dubbellaag en voor de bedekking met zuurstof bepaald.

De benodigde lading per cm^2 geometrisch oppervlak is: $Q_g = J_A t_g^*$; hoe t_g^* bepaald is, blijkt voldoende duidelijk uit fig. 3.9.

De invloed van de stroomdichtheid op Q_g is onderzocht aan een verouderde grafietelektrode. Experimenteel bleek dat Q_g bij 25°C vrijwel constant is voor geometrische stroomdichtheden J_A groter dan 40 mA/cm^2 doch toeneemt met kleiner wordende J_A , vooral indien J_A kleiner is dan 25 mA/cm^2 .

Ook is de invloed van de temperatuur op Q_g bepaald. Voor een verouderde grafietelektrode bleek in het onderzochte temperatuurtraject van 15 tot 50°C de temperatuur geen invloed te hebben op Q_g bij $J_A = 55 \text{ mA/cm}^2$.

Om vast te stellen welke component tijdens het anodisch opladen op het grafietoppervlak gevormd wordt, zijn anodische oplaadcurven aan grafietelektroden in verschillende elektrolyten bepaald. Het resultaat is weergegeven in fig. 3.10: de $\epsilon - t_g$ - curven bij 25°C en $J_A = 50 \text{ mA/cm}^2$ voor een nieuwe grafietelektrode in resp. $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ en in een oplossing die per 1.4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat. Hieruit blijkt dat het vrijwel constante potentiaalniveau voor een nieuwe grafietelektrode in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 1.90V is en in een oplossing die per 1.4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat, ligt bij 1.25V . Uit deze resultaten is nog niet met zekerheid te concluderen welke component tijdens het anodisch opladen op het oppervlak van het grafiet gevormd wordt. In 4.1.2 zal deze vraag nog uitvoeriger besproken worden, waarbij dan nog meer gegevens gebruikt worden.

Om de invloed van de totale belastingsduur op het oppervlak van grafietelektroden na te gaan is na iedere periode van 21 h anodisch belasten Q_g bepaald. Bij deze experimenten bedroeg de aanvangspotentiaal 100 mV . In fig. 3.11 is Q_g bij 25°C en $I_A = 50 \text{ mA}$ grafisch uitgezet tegen de totale anodische belastingsduur t_A^* voor

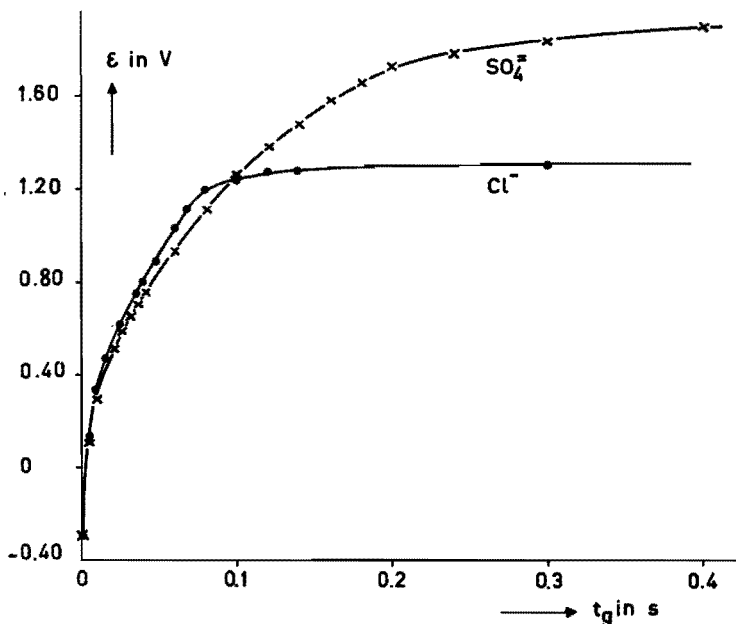


fig. 3.10 Anodische oplaadcurve voor nieuwe grafietelektrode bij 25 °C en $J_A = 55 \text{ mA/cm}^2$ in resp. 0.5 M H_2SO_4 en een oplossing die 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l bevat.

1.5, 2.0, 3.0 en 60 mm dikke grafietelektroden. Uit fig. 3.11 blijkt dat Q_g gedurende ongeveer de eerste 100 h vrijwel constant blijft, dan plotseling sterk stijgt en tenslotte een constante waarde benadert.

In fig. 3.11 is voor twee gelijke 2.0 mm dikke grafietelektroden het verband tussen Q_g en t_A^* gegeven. We zien dat beide curven nogal aanzienlijk verschillen. Waarschijnlijk is dit verschil te wijten aan de slechte reproduceerbaarheid van de elektrolyse-omstandigheden en/of aan de aard van het elektrode-oppervlak. Zoals in 4.1.2 toegelicht zal worden, wordt de grootte van Q_g voornamelijk bepaald door de ruwheid van het oppervlak. De dikte van de grafietelektrode, althans boven een zekere minimum waarde, heeft dan vrijwel geen invloed op Q_g . Uit fig. 3.11 volgt dan dat het waarschijnlijk is dat Q_g en het verloop van $Q_g^* - t_A -$ curve onafhankelijk zijn van de dikte van de grafietelektroden.

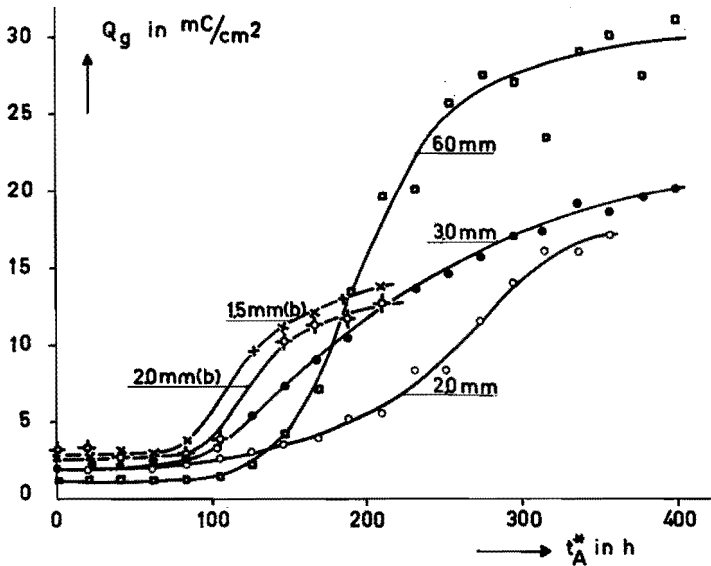


fig. 3.11 Q_g tegen t_A^* voor grafietelektroden met verschillende dikte bij 25°C en $I_A = 50 \text{ mA}$.
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

Uit de resultaten van fig. 3.11 kan dus een gemiddelde waarde Q_g voor een grafietelektrode bepaald worden. Deze bedraagt voor een nieuwe en een gedurende 400 h verouderde grafietelektrode resp. 2 ± 1 en $20 \pm 5 \text{ mC}/\text{cm}^2$

Ook is Q_g bepaald voor verscheidene grafietelektroden met verschillende dikte die in totaal ongeveer 2000 h verouderd zijn. De gemiddelde waarde van Q_g is dan $35 \pm 5 \text{ mC}/\text{cm}^2$.

3.4. Capaciteit van grafietelektroden

Voor zowel nieuwe als verouderde grafietelektroden is op de in 2.1.4. beschreven wijze de lading bepaald die door een grafietelektrode opgenomen of afgegeven wordt bij het potentiostatisch aanleggen van een potentiaalsprong $\Delta\epsilon$. Deze lading is bepaald als functie van de grootte en richting van de potentiaalsprong, de aanvangspotentiaal, de samenstelling van de elektrolyt en de totale anodische belastingsduur van een grafietelektrode.

Bij wijze van voorbeeld is voor een verouderde grafietelektrode een stroomsterkte-tijd-curve bij $\Delta\epsilon = -60$ mV, 25°C en een aanvangspotentiaal van 100 mV in fig. 3.12 gegeven. De vorm van de curve is karakteristiek voor alle spanningspulsmetingen.

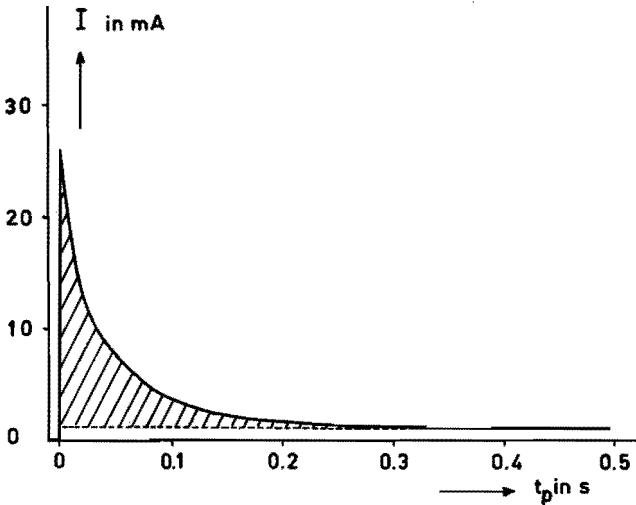


fig. 3.12 I tegen t_p voor een verouderde grafietelektrode bij het potentiostatisch aanleggen van een potentiaalsprong van -60 mV, 25°C en bij een aanvangspotentiaal van $+100$ mV.
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

Zoals uit die figuur blijkt is voor een verouderde grafietelektrode de stroomsterkte na 0.45 s gedaald tot een vrijwel constante waarde, die reststroom genoemd wordt. Evenals Berndt (34) dit doet, wordt de lading die gelijk is aan de reststroomsterkte vermenigvuldigd met t_p buiten beschouwing gelaten, zodat de grootte van het gearceerde oppervlak in fig. 3.12, gedeeld door de geometrische oppervlakte, overeenkomt met de lading Q_p die per cm^2 geometrisch oppervlak bij het aanbrengen van een potentiaalsprong opgenomen of afgegeven wordt. De capaciteit C_p per cm^2 geometrisch oppervlak wordt verkregen door deze lading Q_p te delen door $\Delta\epsilon$.

Nagegaan is of de gevonden capaciteit afhankelijk is van de grootte en van de richting van de potentiaalsprong. De experimenten wer-

den verricht in het potentiaalgebied van 220 tot 160 mV. Voor $\Delta \epsilon = 20, 30, 40$ en 60 mV bleek de gevonden capaciteit onafhankelijk te zijn zowel van de grootte als van de richting van de potentiaalsprong. Nadat dit was vastgesteld is C_p steeds bepaald voor een potentiaalsprong van 60 mV die gericht is naar lagere potentiaal.

Voor een verouderde grafietelektrode is in fig. 3.13 de bij 25 °C - bepaalde capaciteit C_p uitgezet tegen de gemiddelde potentiaal voor en na het aanleggen van de potentiaalsprong. Hieruit blijkt dat de $C_p - \epsilon$ - curve bij $\epsilon = 650$ mV een maximum heeft.

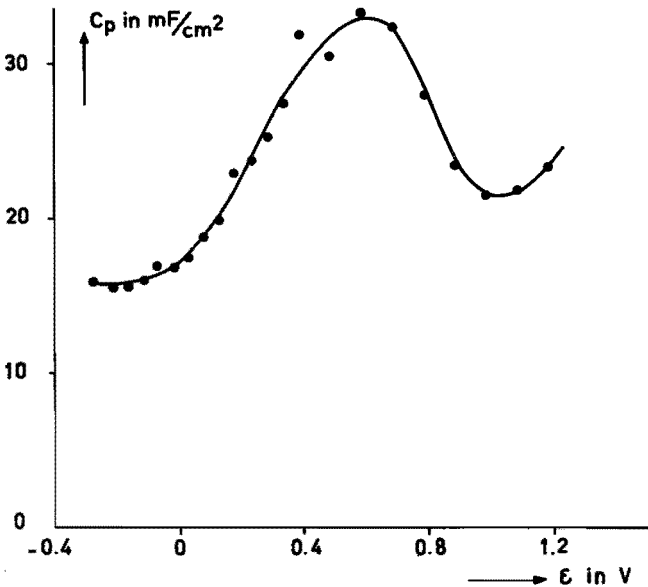


fig. 3.13 Voor een verouderde grafietelektrode bij 25 °C is C_p uitgezet tegen de gemiddelde potentiaal voor en na het aanleggen van de potentiaalsprong van -60 mV. Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

Voor een nieuwe grafietelektrode is in fig. 3.14 C_p bij 25 °C grafisch weergegeven als functie van de gemiddelde potentiaal voor zowel de gewoonlijk gebruikte oplossing die per l 4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat als voor 0.5 M H_2SO_4 . Hieruit volgt dat het ver-

loop van beide curven analoog is en dat beide eveneens een maximum hebben bij ongeveer 650 mV.

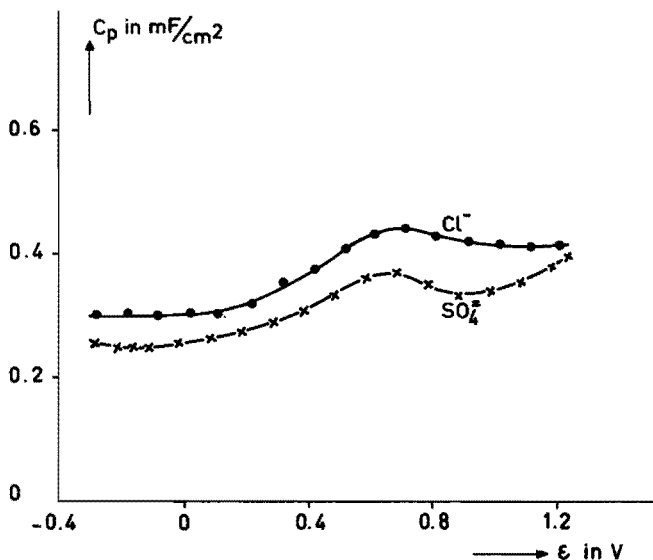


fig. 3.14 Voor een nieuwe grafietelektrode bij 25 °C is C_p uitgezet tegen de gemiddelde potentiaal voor en na het aanleggen van de potentiaalsprong van -60 mV. Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l, resp. 0.5 M H_2SO_4 .

Zoals in 4.1 is toegelicht, is C_p een maat voor de ruwheid van het elektrode-oppervlak. De toename van de ruwheid van grafietelektroden door veroudering is volgens de in 2.1.1 beschreven methodiek onderzocht door na iedere periode van 21 h anodische belasting de capaciteit C_p in het potentiaalgebied van 90 tot -40 mV te bepalen. In fig. 3.15 is C_p bij 25 °C uitgezet tegen de totale anodische belastingsduur t_A^* . Uit fig. 3.15 blijkt dat C_p gedurende ongeveer de eerste 100 h vrijwel constant blijft, vervolgens plotseling sterk toeneemt om tenslotte vrijwel constant te worden.

In deze figuur is voor twee gelijke, 2.0 mm dikke grafietelektroden het verband tussen C_p en t_A^* uitgezet. Het verschillend zijn van beide curven is waarschijnlijk een gevolg van de slechte reproduceerbaarheid van de elektrolyse-omstandigheden en/of van de aard

van het elektrode-oppervlak. Evenals Q_g (3.3) zal ook C_p voornamelijk bepaald worden door de ruwheid van het elektrode-oppervlak en vrijwel onafhankelijk zijn van de dikte van de grafietelektrode. Het is dan ook mogelijk om uit de resultaten van fig. 3.15 een gemiddelde waarde van C_p te bepalen. Deze is voor een nieuwe en voor een gedurende 400 h verouderde grafietelektrode resp. 0.5 ± 0.2 en $5 \pm 1 \text{ mF/cm}^2$.

Voor verscheidene grafietelektroden is C_p ook bepaald nadat deze ongeveer 2000 h verouderd zijn. De gemiddelde waarde van C_p bedroeg in dat geval $9 \pm 1 \text{ mF/cm}^2$.

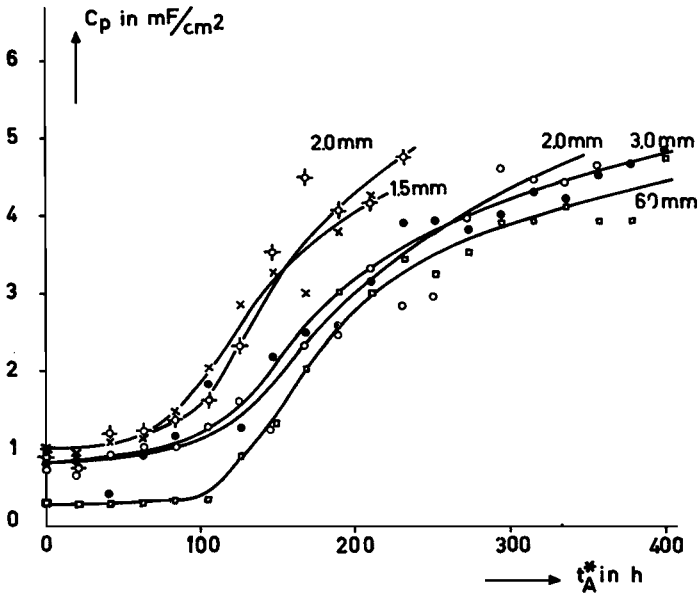


fig. 3.15 C_p tegen t_A^* voor grafietelektroden met verschillende dikte bij 25°C , een potentiaalsprong van -60 mV en een aanvangspotentiaal van 220 tot 160 mV . Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

3.5. Wisselstroomimpedantie van grafietelektroden

Op de in 2.1.5 beschreven wijze is voor grafietelektroden de impedantie als functie van de frequentie f bepaald. Onderzocht is de invloed van de veroudering van het grafietoppervlak en de ano-

dische gelijkstroombelasting op de impedantie. Bovendien is deze methodiek gebruikt om de elektrolyse-oppervlakte van grafietelektroden te bepalen.

De impedantie Z wordt weergegeven in een complex-impedantievlak (Argand-diagram) waarbij langs de abcis het reële deel Z' en langs de ordinaatsas het imaginaire deel Z'' van de impedantie wordt uitgezet.

In fig. 3.16 is de gemeten impedantie Z_C bij 25 °C en verschillende frequentie gegeven voor een nieuwe 60 mm dikke grafietelektrode die, zoals in 2.1.2. beschreven is, geslepen is en daarna gedu-

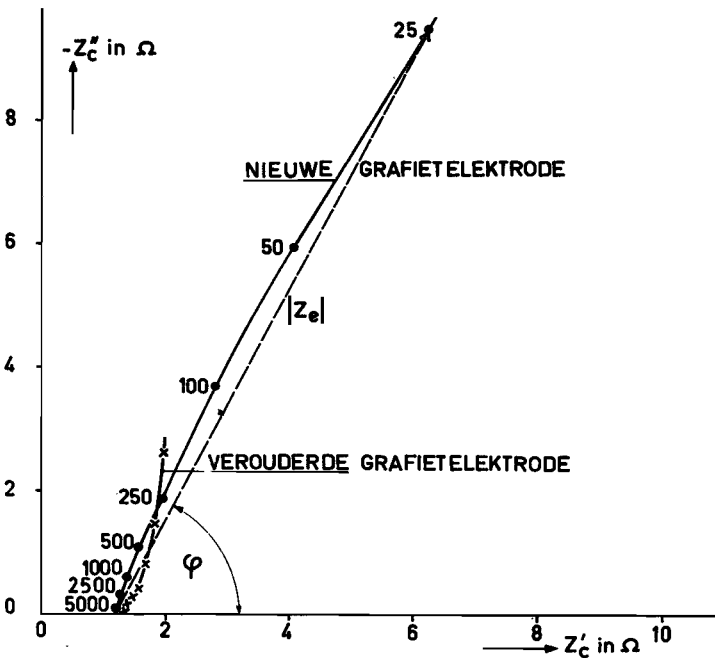


fig. 3.16 Z_C voor een nieuwe en voor een verouderde 6.0 mm dikke grafietelektrode bij verschillende frequenties, 25 °C en $J_A = 0 \text{ mA/cm}^2$.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l; in de oplossing is een geringe hoeveelheid chloor aanwezig.

rende 30 min anodisch belast is geweest met $J_A = 33 \text{ mA/cm}^2$; eveneens van een gedurende ongeveer 400 h verouderde 60 mm dikke grafietelektrode die na kathodisch strippen (zie 2.2) 30 min anodisch belast is geweest met $J_A = 33 \text{ mA/cm}^2$. De bij de nieuwe elektrode vermelde frequenties zijn ook gebruikt voor metingen aan de verouderde. Als electrolyt diende een oplossing die per l 4 mol NaCl en 1 mol HCl bevatte; de potentiaal van de bovengenoemde grafietelektrode bedroeg in beide gevallen ongeveer 1.30 V.

De as-afsnede van de abcis - dit is de impedantie bij $f = \infty$ - is de elektrolytweerstand tussen de tegelektrode en het geometrisch oppervlak van een grafietelektrode (37). De gemeten impedantie verminderd met de elektrolytweerstand is gelijk aan de impedantie van een poreuze grafietelektrode. Immers de impedantie van de als tegenelektrode dienstdoende geplatineerde platina-elektrode van 100 cm^2 is daartegenover te verwaarlozen daaruit blijkend dat vergroting van de platina-elektrode geen invloed had op de gemeten impedantie. De elektrode-impedantie Z_e is in het complexe impedantievlak ook gegeven door een vector met een absolute grootte $|Z_e|$ en een fasehoek ϕ . (zie 4.1 en fig. 3.16).

De invloed van de gelijkstroomdichtheid J_A op de elektrode-impedantie bij 25°C is onderzocht aan een nieuwe 60 mm dikke grafietelektrode. De resultaten zijn in fig. 3.17 vermeld. Bij de meetpunten van de curve voor $J_A = 0 \text{ mA/cm}^2$ zijn tevens de bijbehorende frequenties aangegeven in Hz, welke ook bij de andere stroomdichtheden zijn gebruikt.

Voordat de impedantie gemeten werd, is de elektrode eerst geslepen, zoals in 2.1.2. beschreven is, en daarna 30 min anodisch belast met 33 mA/cm^2 . Tijdens de eerste impedantiemeting bij $J_A = 0 \text{ mA/cm}^2$ bedroeg de potentiaal van de grafietelektrode 1.25 V. Daarna is achtereenvolgens de impedantie bepaald bij $J_A = 1.1, 2.7, 5.6, 11, 22, 33$ en 44 mA/cm^2 , zoals bij de bijbehorende curve in fig. 3.17 vermeld. Voordat de impedantiemeting plaats vond, werd de grafietelektrode eerst gedurende 30 min belast met de desbetreffende stroomdichtheid.

Zoals in 4.1.1. toegelicht zal worden is de capaciteit bij frequentie $f = 0$ C(0) een maat voor de grootte van het oppervlak van een poreuze elektrode.

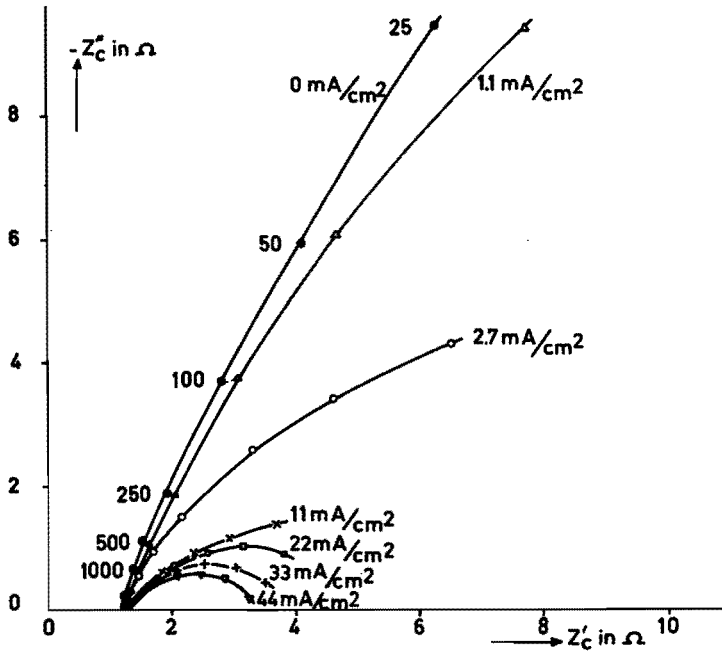


fig. 3.17 Z_C voor een nieuwe 6.0 mm dikke grafietelektrode bij verschillende frequenties, verschillende J_A en bij 25 °C. Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l; in de oplossing is een geringe hoeveelheid chloor aanwezig.

Ter bepaling van $C(0)$ (zie fig. 4.3) is in fig. 3.18 $C(f)^{-1}$ uitgezet tegen de wortel uit de frequentie voor een 60 mm dikke grafietelektrode die anodisch belast is geweest met 30 mA gedurende

- 30 min;
- 480 h; deze elektrode is gebruikt bij de verouderingsexperimenten, (zie 2.2.1) of
- ongeveer 2000 h.

De door extrapolatie van de $C(f)^{-1} - f^{\frac{1}{2}}$ - curve naar $f = 0$ verkregen $C(0)$ is in tabel 3.2 getabelleerd.

De dikte van de onderzochte grafietelektroden heeft dus geen invloed op $C(0)$. Voor een grafietelektrode die 400 en \pm 2000 h anodisch belast is geweest, is de gemiddelde waarde van $C(0)$ resp.

Tabel 3.2

Grafietelektrode	C(0) in mF/cm ² totale anodische belastingsduur		
	30 min	400 h	2000 h
60 mm	< 0.5 ²⁾	2.9	5.9
3.0 mm (I)	-	-	4.1
3.0 mm (II) ¹⁾	-	-	4.5
2.0 mm	-	2.8	4.5
1.5 mm	-	2.4	5.2

- 1) verouderd door anodische belasting gedurende perioden van 7 dagen.
- 2) de fasehoek ϕ neemt af met kleinerwordende frequentie; in dit geval treden, zoals in 4.1.2 toegelicht is, een of meer elektro-dereacties op die C(0) beïnvloeden; vandaar dat hier slechts een grenswaarde van C(0) opgegeven is.

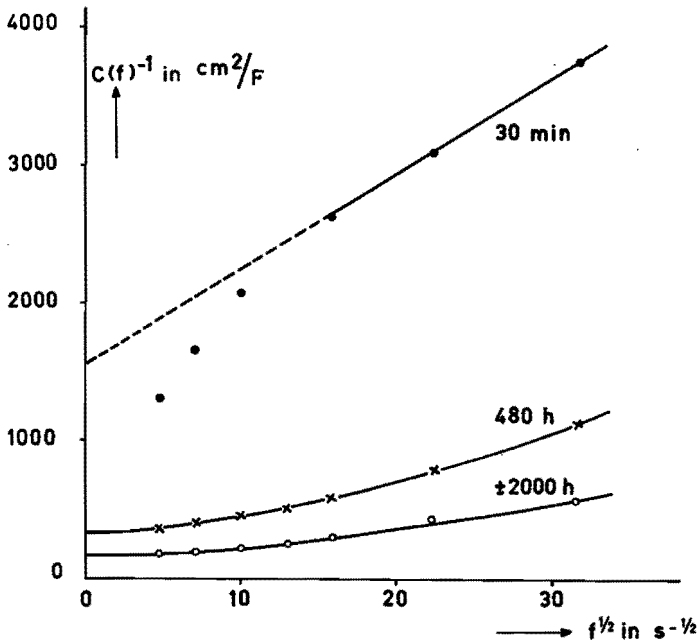


fig. 3.18 $C(f)^{-1}$ tegen $f^{1/2}$ bij 25 °C voor een 6.0 mm dikke grafietelektrode die in totaal 30 min, 480 h en \pm 2000 h anodisch belast is geweest.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

Aangezien de capaciteit van dubbellaag per cm^2 reëel grafietoppervlak moeilijk bepaald kan worden, zijn experimenten aan kwik verricht. Volgens Hauck (38) is aan een liggende kwikdruppel de capaciteit bij een frequentie van 1000 Hz als functie van de potentiaal gemeten met de in 2.1.5 genoemde impedantiemeter. Het bleek dat bij 25°C de minimale waarde van de capaciteit van de dubbellaag voor een oplossing die per 1.4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat een factor 1.1 groter is dan voor 0.1 M NaCl.

Volgens Grahame (39) is bij 25°C en 1000 Hz de minimale capaciteit van de dubbellaag van kwik in 0.1 M NaCl gelijk aan $15.8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Voor de oplossing, die per 1.4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat, bedraagt deze dan $17.4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

3.6 Chloor in grafiet

3.6.1 Bepaling van de hoeveelheid chloor in een grafietelektrode (Q_C)

Door een met chloor beladen grafietelektrode kathodisch te strippen volgens de in 2.2 beschreven methodiek is de hoeveelheid chloor, die zich in die grafietelektrode bevindt, bepaald. Na ongeveer 0.5 tot 3 min wordt de weerstand van 30Ω verwijderd, waarna de potentiaal van de grafietelektrode gelijk wordt aan 400 mV, die potentiostatisch ingesteld is geweest. Bij deze potentiaal treedt, zoals in 3.7 vermeld is, de kathodische grensstroom op.

Teneinde na te gaan hoever het chloor in het grafiet dringt, is dit uitgevoerd met verouderde grafietelektroden van verschillende dikte nl. 1.5, 2.0, 3.0 en 7.2 mm.

In fig. 3.19 is voor een verouderde 2.0 mm dikke grafietelektrode, die bij 25°C met $J_A = 30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ belast is geweest, het verloop van de stripstroom (I_C) met de tijd (t_C) grafisch weergegeven. Dit verloop is karakteristiek voor alle stripexperimenten waarbij de hoeveelheid chloor in een grafietelektrode bepaald is.

Door het bepalen van de gearceerde oppervlakte van fig. 3.19 is de voor het strippen benodigde lading verkregen. Deze is per cm^2 geometrisch elektrode-oppervlak aangegeven door $Q_C(J_C)$ geldend voor het geval dat de belading met chloor constant was geworden en indien gestript is tot een bepaalde stroomdichtheid J_C . Voor de lading die nodig is om alle chloor te reduceren dat in een grafietelektrode aanwezig is zodra de belading met chloor constant was geworden, wordt het symbool $Q_C(0)$ gebruikt.

Zoals uit fig. 3.19 blijkt gaat de stripstroom langzaam naar nul toe. Zodra deze gedaald is tot 0.2 mA/cm^2 wordt gestopt met strippen. De hoeveelheid chloor die zich hierna nog in deze grafietelektrode bevindt, wordt, zoals in navolgende is beschreven, door extrapolatie bepaald.

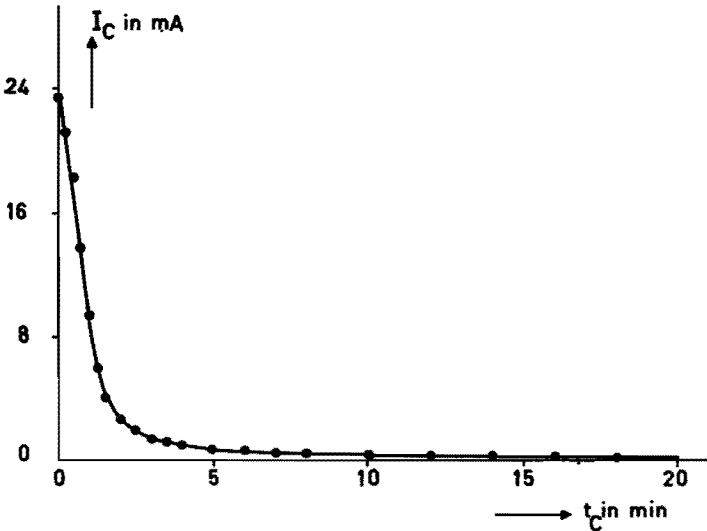


fig. 3.19 I_C tegen t_C voor een verouderde 2.0 mm grafietelektrode die bij 25°C met $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ 8 tot 16 uren anodisch belast is geweest.
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

In 4.3.2 is aangetoond dat, indien na een zekere duur van de elektrolyse de hoeveelheid chloor die door een grafietelektrode met een zekere ruwheid opgenomen is, constant is geworden, het verloop van de chloorconcentratie in het grafiet als functie van de indringdiepte zich bij het kathodisch strippen gedraagt als curve b van fig. 4.6 .

Voor een concentratieverloop als curve b is gezocht naar een relatie tussen $Q_C(J_C)$ en J_C opdat lineaire extrapolatie naar $J_C = 0 \text{ mA/cm}^2$ mogelijk zou zijn; dit heeft echter geen resultaat gehad. Daarom is de lading die nodig is bij het kathodisch strippen van 0.2 mA/cm^2 tot 0 mA/cm^2 bepaald op onderstaande wijze. Deze methode bleek goed te voldoen.

Experimenteel is $Q_C(J_C) - Q_C(J_C + 0.1)$ bepaald voor $J_C = 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3$ en 0.2 mA/cm^2 . Met behulp van de resultaten hiervan is bepaald de correctiefactor $\frac{Q_C(0) - Q_C(0.2)}{Q_C(0.2)}$.

Deze is dus gelijk aan de lading die nodig is bij kathodisch strippen van 0.2 mA/cm^2 tot 0 mA/cm^2 , gedeeld door de lading die nodig is bij kathodisch strippen tot 0.2 mA/cm^2 .

Deze correctiefactor blijkt goed bepaald te kunnen worden door

log $\frac{Q_C(J_C) - Q_C(J_C + 0.1)}{Q_C(0.2)}$ grafisch uit te zetten als functie van $J_C(J_C + 0.1)$.

In fig. 3.20 is dit gedaan voor een verouderde 3.0 mm dikke grafiëlektrode die bij 16°C met verschillende anodische stroomdichtheden belast is geweest. Na extrapolatie van de in fig. 3.20 weergegeven curve is uit deze figuur

$\frac{Q_C(J_C) - Q_C(J_C + 0.1)}{Q_C(0.2)}$ bij $J_C(J_C + 0.1) = 0.02$ en $0 \text{ mA}^2/\text{cm}^4$ te be-

rekenen. De som van beide is dan gelijk aan de correctiefactor.

In tabel 3.3 is de correctiefactor getabelleerd voor een verouderde 3.0 mm dikke grafiëlektrode die bij verschillende temperaturen met verschillende anodische stroomdichtheden (J_A in mA/cm^2) belast is geweest.

Tabel 3.3

$J_A \text{ mA/cm}^2$	$\frac{Q_C(0) - Q_C(0.2)}{Q_C(0.2)}$		
	16°C	25°C	40°C
0.5	0.21	0.25	0.30
1.0	0.17	0.18	0.24
2.5	0.13	0.14	0.18
5.0	0.13	0.14	0.18
10.0	0.13	0.14	0.14
> 10	0.13	0.14	0.14

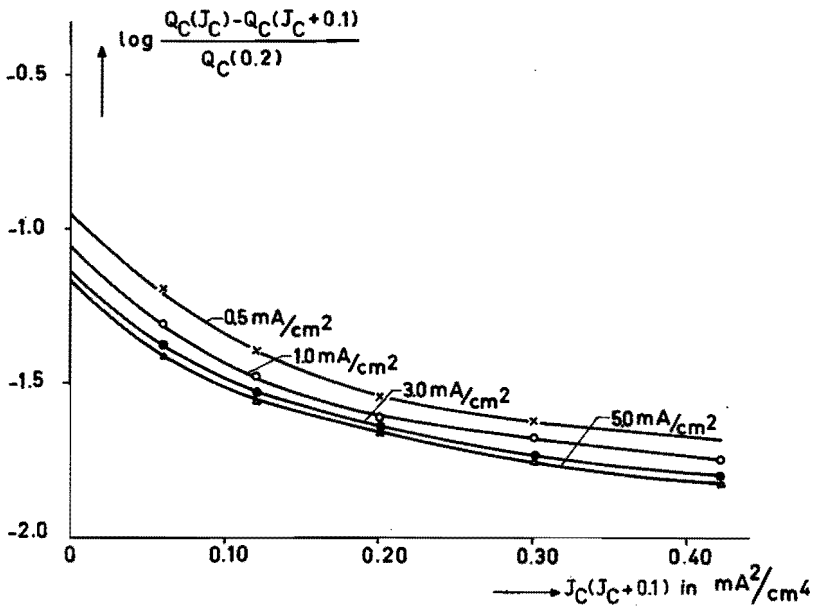


fig. 3.20 Verband tussen $\log \frac{Q_C(J_C) - Q_C(J_C + 0.1)}{Q_C(0.2)}$ en $J_C(J_C + 0.1)$

voor een verouderde 3.0 mm grafiotelektrode die bij 16 °C met verschillende stroomdichtheden anodisch belast is geweest.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

Voor een verouderde 2.0 mm dikke grafiotelektrode bleken de correctiefactoren bij 40 °C vrijwel gelijk te zijn aan die voor een verouderde 3.0 mm dikke grafiotelektrode, welke in tabel 3.3 gegeven zijn. De in tabel 3.3 getabelleerde correctiefactoren zijn dan ook niet slechts gebruikt voor de berekening van $Q_C(0)$ van een 3.0 mm dikke grafiotelektrode doch ook voor elektroden met een dikte van 1.5 en 2.0 mm.

De gemeten stripstroom wordt niet alleen gebruikt voor de reductie van in grafiot opgenomen chloor doch ook van chloor dat in de elektrolyt aanwezig is en naar de grafiotelektrode diffundeert. De grootte daarvan is nagegaan door onder overeenkomstige omstandigheden de aanvoersnelheid van chloor door diffusie naar een platina-elektrode te bepalen. De gebruikte methodiek is in 2.2 beschreven.

Experimenteel is gebleken dat:

- bij een kathodische stripstroomdichtheid aan de grafietelektrode van 0.2 mA/cm^2 de kathodische stroomdichtheid aan de platina-elektrode steeds kleiner is dan 0.03 mA/cm^2 ;
- de hoeveelheid chloor, die tijdens kathodisch strippen van een met chloor beladen grafietelektrode door diffusie naar een platina-elektrode van 1 cm^2 aangevoerd wordt, voor alle toegepaste stroomdichtheden en temperaturen kleiner is dan overeenkomt met 2% van $Q_C(0.2)$.

Omdat de reductie van in elektrolyt opgelost chloor een relatief zo geringe invloed heeft op het verloop van de I_C - t_C -curve, is voor deze factor $Q_C(0)$ niet gecorrigeerd.

3.6.2 Invloed van elektrolysetijd en van veroudering op Q_C

Bepaald is de hoeveelheid chloor die door grafietelektroden van verschillende dikte wordt opgenomen als functie van de elektrolysetijd t_A . Deze hoeveelheid chloor is bepaald door kathodisch strippen (2.2 en 3.6.1).

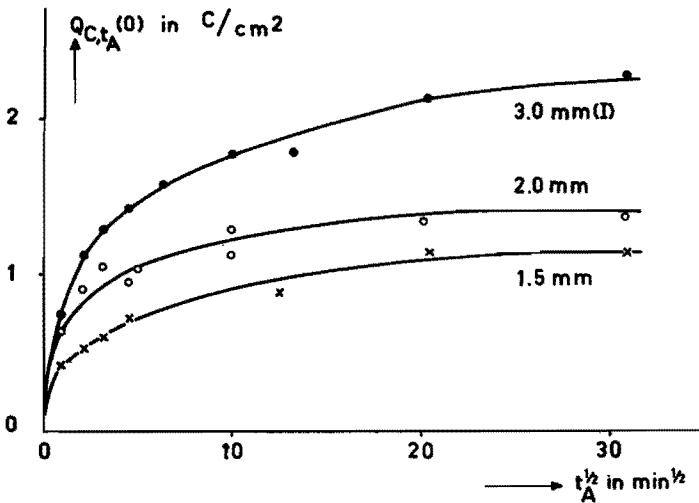


fig. 3.21 $Q_C(0.2)$ tegen t_A voor verouderde grafietelektroden van verschillende dikte die bij 25°C met $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ belast zijn geweest.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

Voor de lading, die nodig is ter reductie van het chloor dat na een elektrolysetijd t_A in een grafietelektrode van 1 cm^2 opgenomen is, wordt het symbool $Q_{C,t_A}(0)$ gebruikt. Is de opgenomen hoeveelheid chloor constant Q_{C,t_A} geworden, dan wordt, zoals reeds in 3.6.1 vermeld is, $Q_C(0)$ gebruikt.

Aangezien $Q_C(0.2)$ vrijwel evenredig is met $Q_C(0)$ (3.6.1), is in fig. 3.21 $Q_{C,t_A}(0.2)$ grafisch uitgezet tegen de elektrolysetijd t_A en wel voor verouderde 1.5, 2.0 en 3.0 mm dikke grafietelektroden die bij 25°C met $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ belast zijn geweest.

Uit fig. 3.21 blijkt dat $Q_{C,t_A}(0)$ voor een grafietelektrode met een zekere ruwheid na een elektrolysetijd van ongeveer 7 h constant is. Vandaar dat steeds het symbool $Q_C(0)$ gebruikt wordt voor de lading die nodig is voor de reductie van het chloor dat opgenomen is in een grafietelektrode, die meer dan 7 h anodisch belast is geweest.

Onderzocht is ook hoe de hoeveelheid chloor die in een grafietelektrode wordt opgenomen, afhangt van de tijdsduur dat deze in totaal anodisch belast is geweest. Deze veroudering is uitgevoerd door de grafietelektrode bij 25°C met $I_A = 30 \text{ mA}$ anodisch te belasten, zoals in 2.1.1 beschreven is. Na een elektrolysetijd t_A van 21 h is $Q_C(0.2)$ door kathodisch strippen (2.2 en 3.6.1) bepaald.

In fig. 3.22 is $Q_C(0.2)$ voor 1.5, 2.0, 3.0 en 60 mm dikke grafiet-

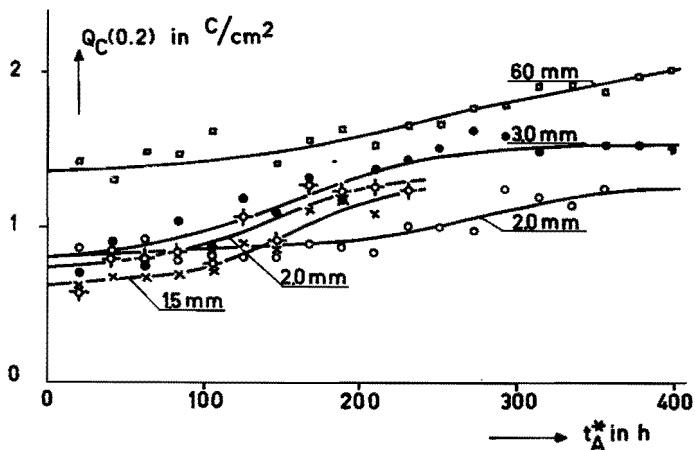


fig. 3.22 $Q_C(0.2)$ tegen t_A^* voor grafietelektroden met verschillende dikte, die bij 25°C met $I_A = 30 \text{ mA}$ belast zijn geweest.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

elektroden uitgezet tegen de totale duur van de anodische belasting t_A^* ; deze is gelijk aan het product van $t_A = 21$ h en het aantal keren dat de grafietelektrode belast is geweest.

3.6.3 Invloed van stroomdichtheid en van potentiaal op Q_C

Voor verouderde grafietelektroden is $Q_C(0)$ bepaald als functie van de potentiaal en stroomdichtheid zoals in 2.2 en 3.6.1 beschreven is.

Tijdens deze metingen moet de mate waarin de grafietelektrode verouderd is, constant zijn. Vastgesteld werd dat de ruwheid van het oppervlak en de opname van chloor door een grafietelektrode die zelfs gedurende 2000 h verouderd is, nog langzaam toenamen. Wel namen deze met de totale belastingsduur steeds langzamer toe. Toch werden grafietelektroden gebruikt die in totaal slechts 400 tot 2000 h verouderd waren. Zoals later in deze paragraaf blijkt, is deze verouderingstijd toch wel voldoende ter bepaling van de relaties tussen $Q_C(0)$, stroomdichtheid en potentiaal.

Bij een meting wordt allereerst alle opgenomen chloor door kathodisch strippen verwijderd. Vervolgens wordt de gewenste stroomdichtheid aangelegd. Na 8 tot 16 h anodisch belasten blijkt de opname van chloor, dus ook $Q_C(0)$, constant te zijn (fig. 3.21). Dan wordt de grafietelektrode weer kathodisch gestript, waarna deze gebruikt wordt voor een volgend experiment.

Op deze wijze is voor drie verschillende temperaturen het verband bepaald tussen $Q_C(0)$, stroomdichtheid en potentiaal. Hierna is een vierde serie metingen verricht, die een herhaling was van de eerste. De opname van chloor, en dus ook $Q_C(0)$, bleek slechts ongeveer 10% toegenomen te zijn en wel onafhankelijk van de stroomdichtheid. Bij benadering is dus inderdaad aan de eis voldaan dat de mate waarin de grafietelektrode verouderd is, constant is.

Op grond van de bespreking van het mechanisme van de vorming van chloor (4.5.4) is zowel $\log J_A$ als $(\epsilon - \epsilon_r^*)$ grafisch weergegeven als functie van $\log Q_C(0)$ en wel in fig. 3.23, 3.24 en 3.25 bij resp. 16, 25 en 40 °C voor de 1,5, 2,0 en twee 3,0 mm dikke grafietelektroden. Dat de gebruikte grafietelektroden tijdens deze experimenten nog in geringe mate verder verouderd is, heeft geen invloed op de helling van de weergegeven curven, wel op de plaats van deze curven.

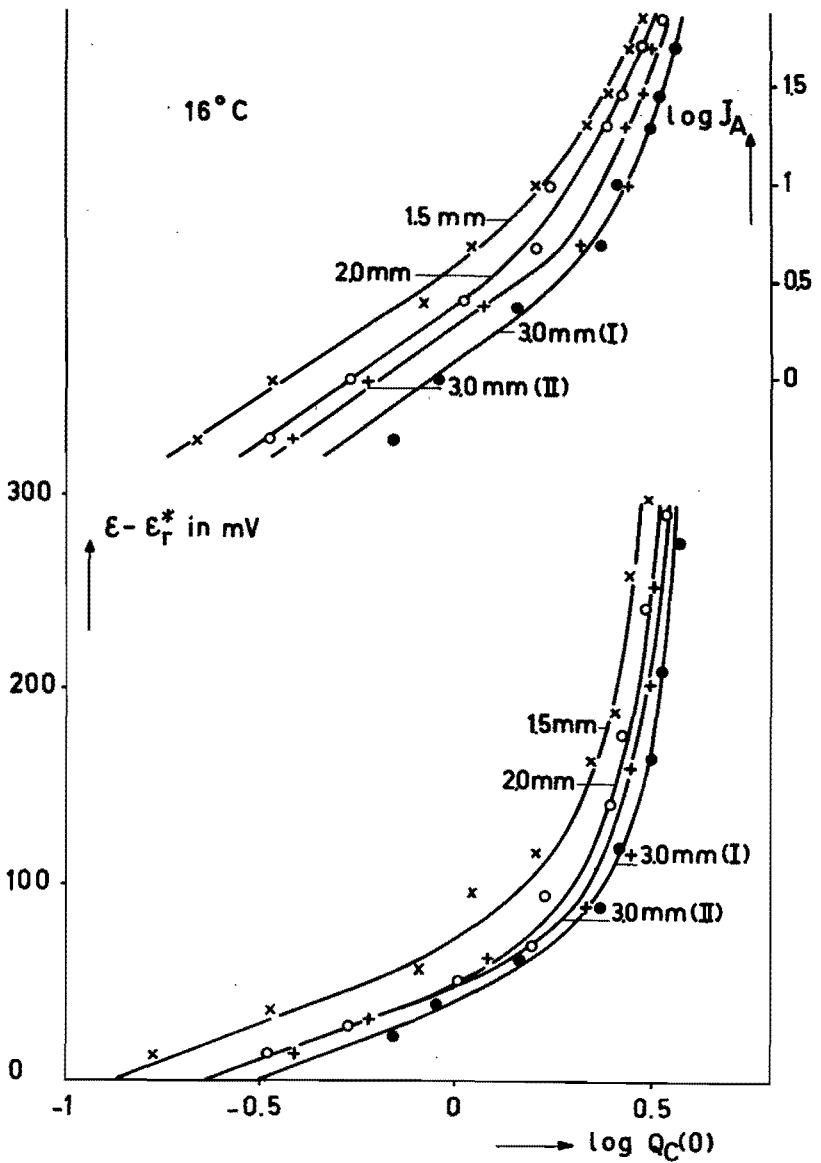


fig. 3.23 Relaties tussen $Q_C(0)$, J_A en $\epsilon - \epsilon_r^*$ voor verouderde grafiotelektroden met verschillende dikte.
 Temperatuur: 16°C .
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

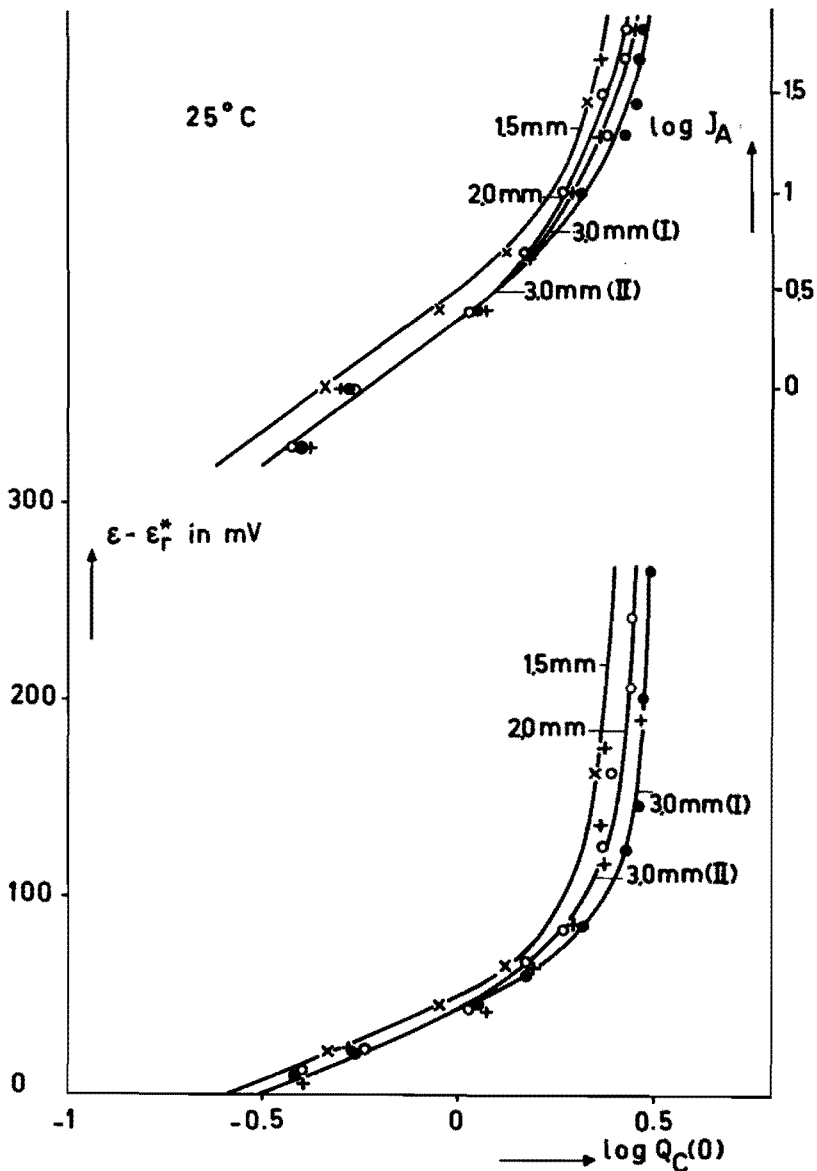


fig. 3.24 Relaties tussen $Q_C(0)$, J_A en $\epsilon - \epsilon_r^*$ voor verouderde grafiotelektroden met verschillende dikte.
 Temperatuur: 25°C .
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

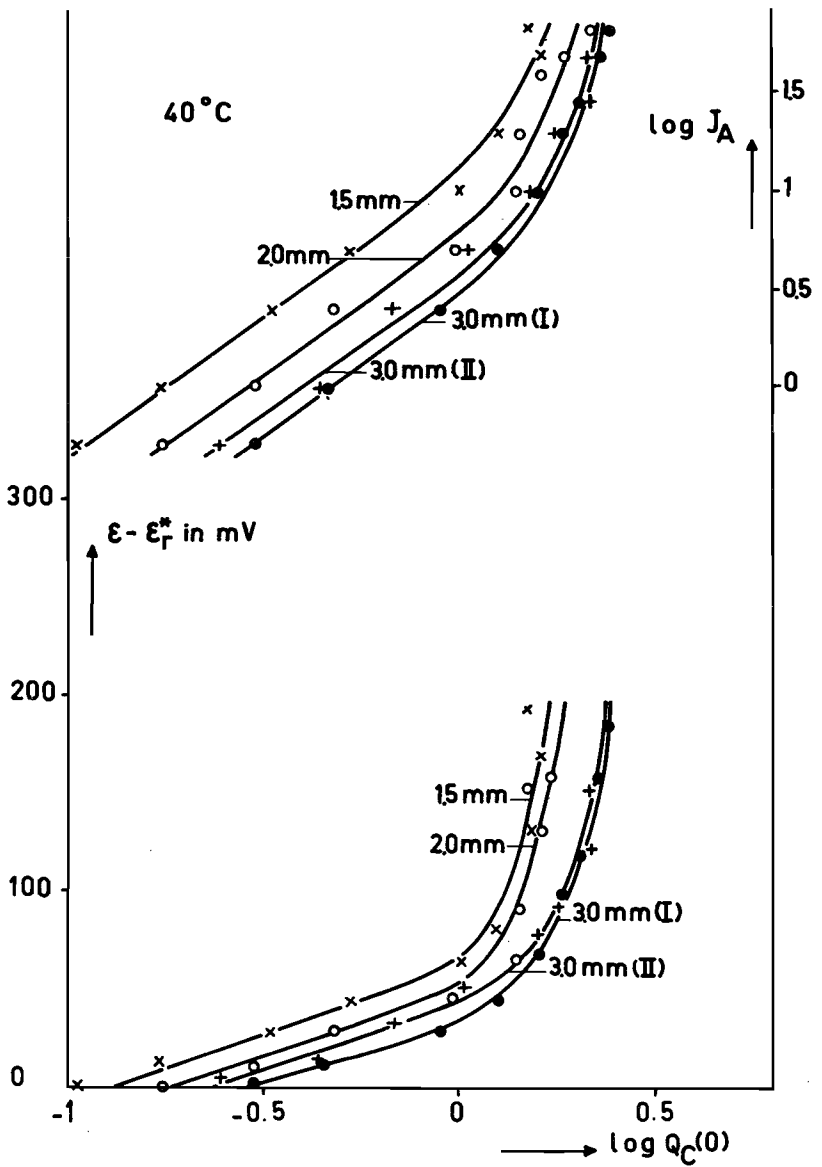


fig. 3.25 Relaties tussen $Q_C(0)$, J_A en $\epsilon - \epsilon_r^*$ voor verouderde grafiotelektroden met verschillende dikte.
 Temperatuur: 40°C .
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

3.6.4 Invloed van temperatuur, van afmetingen van de elektrode en van tijdsduur tussen het beëindigen van de anodische belasting en de aanvang van het kathodisch strippen op Q_C .

In 3.6.3 zijn de $\log J_A - \log Q_C(0)$ - en de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log Q_C(0)$ - relaties voor verschillende temperaturen en verouderde grafietelektroden grafisch weergegeven. Hoe groot de invloed van de temperatuur is kan echter niet uit die resultaten afgeleid worden, doordat, zoals in 3.6.3 vermeld is, ook na een anodische belasting van ongeveer 400 h met 30 mA/cm^2 de opname van chloor, zij het langzaam, toeneemt. Vandaar dat de invloed van de temperatuur is nagegaan door bij een bepaalde anodische geometrische stroomdichtheid $Q_C(0)$ bij verschillende temperaturen te bepalen welke in willekeurige volgorde werden gevarieerd.

Om na te gaan hoe het verband tussen $Q_C(0)$ en de dikte van een grafietelektrode bij verschillende temperaturen is, werd $Q_C(0)$ bepaald voor verouderde grafietelektroden met verschillende dikte die vrijwel dezelfde tijdsduur anodisch belast zijn geweest.

Bij berekening van $Q_C(0)$ is de in tabel 3.3 vermelde factor

$$\frac{Q_C(0) - Q_C(0.2)}{Q_C(0.2)} \quad \text{ingevoerd; voor temperaturen waarbij deze factor}$$

niet bepaald is, zijn geïnterpoleerde waarden gebruikt. De bij $J_A = 1 \text{ mA/cm}^2$ gevonden resultaten zijn in fig. 3.26 grafisch uitgezet.

Bovendien is in fig. 3.26 $(\epsilon - \epsilon_r^*)$ bij $J_A = 1 \text{ mA/cm}^2$ grafisch weergegeven als functie van de temperatuur. Dat de curven voor de drie grafietelektroden niet samenvallen is voornamelijk een gevolg van de onnauwkeurigheid in de bepaling van $\epsilon - \epsilon_r^*$.

In fig. 3.27 is $Q_C(0)$ bij $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ als functie van de temperatuur grafisch voor verschillende elektroden weergegeven.

Voor verouderde grafietelektroden van het B-type (2.1.1), die bij 25°C met $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ anodisch belast zijn geweest, is in fig. 3.28 $Q_C(0)$ grafisch weergegeven als functie van de dikte d van een grafietelektrode.

Voor een verouderde 60 mm dikke grafietelektrode van het A-type, die bij 25°C met $J_A = 33 \text{ mA/cm}^2$ anodisch belast is geweest, is experimenteel $Q_C(0) = 11.6 \text{ C/cm}^2$ gevonden.

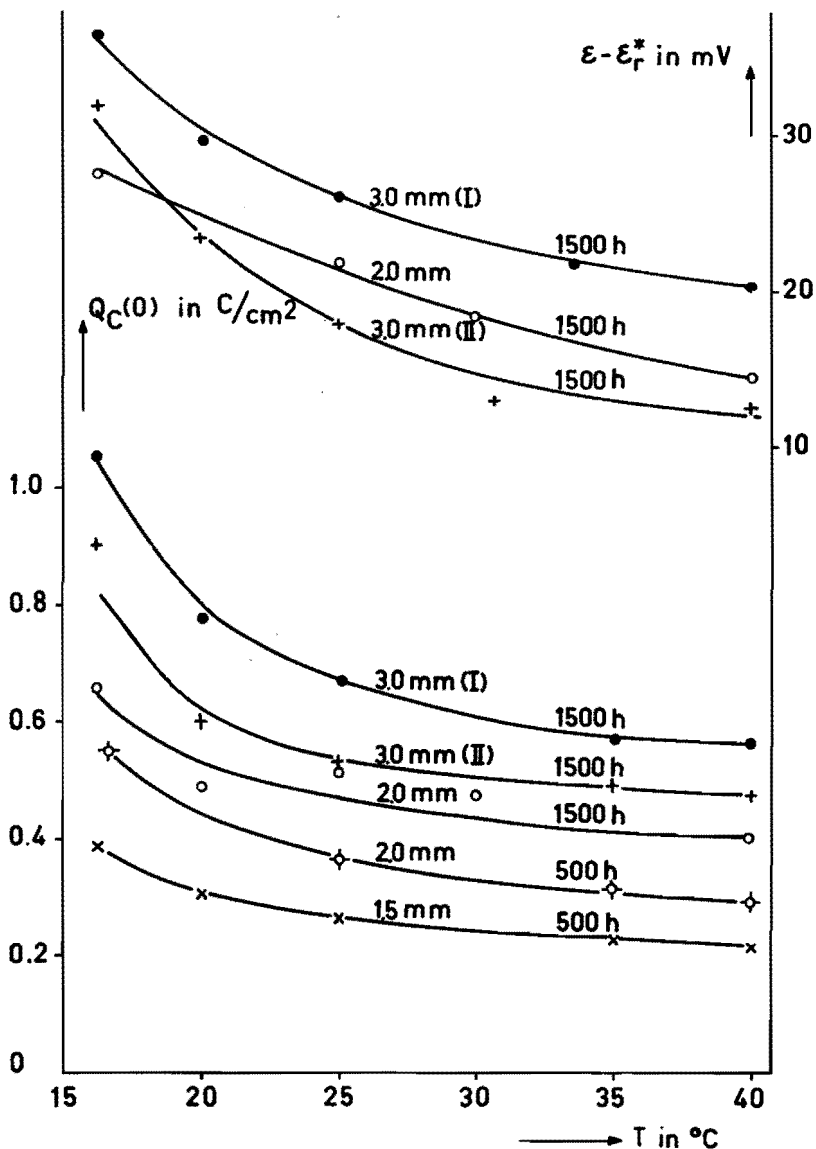


fig. 3.26 Relaties tussen $Q_C(0)$, $\epsilon - \epsilon_r^*$ en T voor verouderde grafiotelektroden met verschillende dikte, die met $J_A = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ belast zijn geweest. De duur die een grafiotelektrode verouderd is, is bij de desbetreffende curven vermeld.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

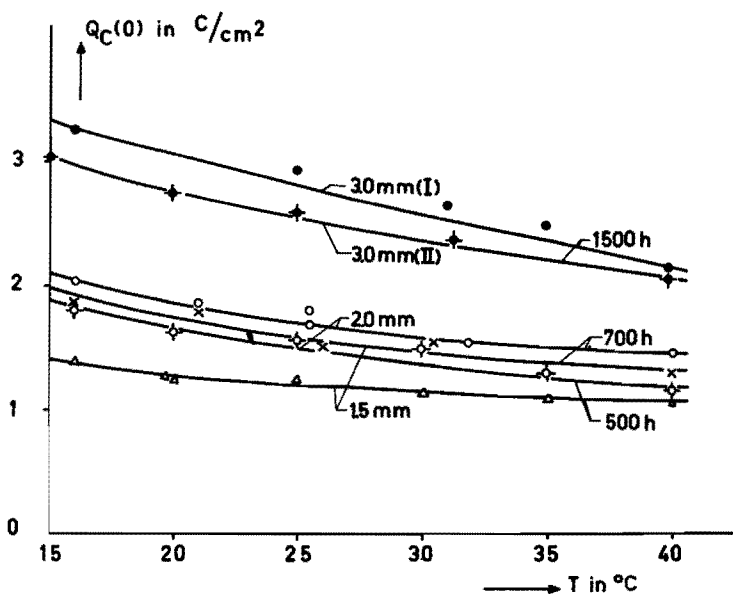


fig. 3.27 $Q_C(0) - T$ - curve voor grafietelektroden met verschillende dikte, die met $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ belast zijn geweest. De duur die een grafietelektrode verouderd is, is bij de desbetreffende curven vermeld. Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

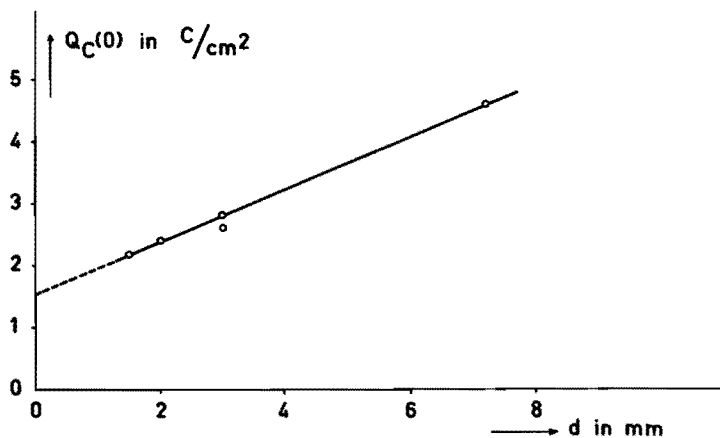


fig. 3.28 $Q_C(0)$ als functie van de dikte d van een grafietelektrode voor verouderde grafietelektroden van het B-type die bij $25^{\circ}C$ met $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ belast zijn geweest. Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

De invloed van de tijdsduur t_w tussen het beëindigen van de anodische belasting en de aanvang van het kathodisch strippen is onderzocht aan een verouderde 3.0 mm dikke grafietelektrode. Na de anodische belasting is deze grafietelektrode kathodisch gestript tot een kathodische stroomdichtheid $J_C = 0.5 \text{ mA/cm}^2$. Op grond van de diffusietheorie die in 4.3.1 besproken is, is in fig. 3.29 voor deze grafietelektrode, die bij 25°C met $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ anodisch belast is geweest, $Q_C(0.5)$ uitgezet tegen de wortel uit t_w .

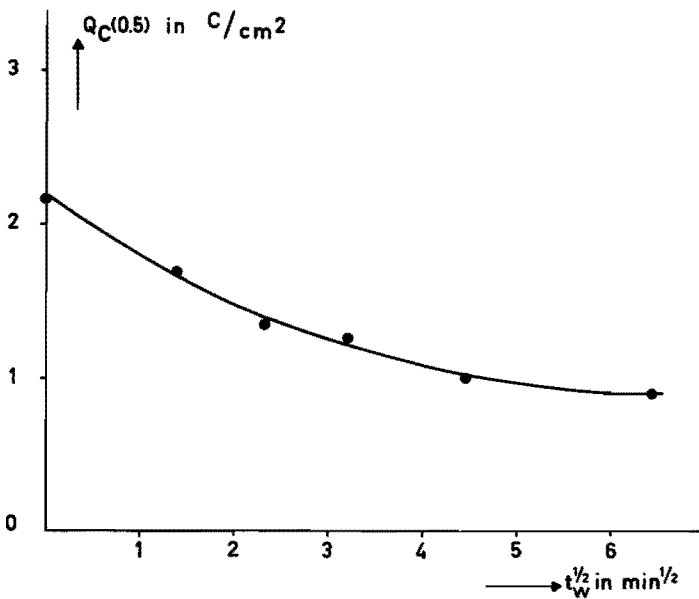


fig. 3.29 $Q_C(0.5)$ als functie van de wortel uit tijdsduur tussen het beëindigen van de anodische belasting en de aanvang van het kathodisch strippen voor een verouderde 3.0 mm dikke grafietelektrode, die bij 25°C met $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

3.7 Grensstroom bij kathodisch strippen

Met de in 2.2 beschreven methodiek is voor verouderde grafietelektroden de grensstroom van de reductie van chloor dat tijdens de anodische belasting met chloor door een grafietelektrode opgenomen **67**

is, bepaald als functie van de striptijd. Onderzocht is het verband tussen de kathodische grensstroomdichtheid J_{Cg} en de striptijd en de invloed daarop van de potentiaal tijdens het strippen, de dikte van een grafietelektrode, de anodische stroomdichtheid waarmee een grafietelektrode belast is geweest, de temperatuur en de tijdsduur, die verstrijkt tussen het beëindigen van de anodische belasting en de aanvang van het kathodisch strippen.

Bij dit onderzoek is tussen de werkelektrode-uitgang van de potentiostaat en een grafietelektrode geen weerstand van 30Ω geplaatst, zodat de potentiaal van een grafietelektrode reeds bij de aanvang van het kathodisch strippen gelijk is aan de potentiostatisch ingestelde waarde.

De $J_{Cg}-t_C$ -curve is opgemeten nadat gedurende 8 tot 16 h een grafietelektrode anodisch belast is geweest, hetgeen voldoende was om constante resultaten te verkrijgen.

De invloed van de elektrodepotentiaal op de $J_{Cg}-t_C$ -curve is nagegaan voor $\epsilon > 0$ mV, aangezien beneden deze waarde, zoals uit de formule van Nernst volgt, waterstofvorming kan optreden. Experimenteel is gebleken dat, zolang $\epsilon < 475$ mV de $J_{Cg}-t_C$ -curven vrijwel identiek zijn. Op grond daarvan is tijdens het kathodisch strippen de potentiaal van een grafietelektrode steeds ingesteld op 440 mV.

De invloed van de reductie van in de elektrolyt opgelost chloor op het verloop van de $J_{Cg}-t_C$ -curve is verwaarloosd, aangezien deze volgens 3.6.1 gering is.

In fig. 3.30 is bij wijze van voorbeeld voor een verouderde 60 mm dikke grafietelektrode die bij 25°C met $J_A = 33 \text{ mA/cm}^2$ anodisch belast is geweest, J_{Cg} grafisch uitgezet tegen t_C . Het verloop van deze curve is karakteristiek voor overeenkomstige bepalingen.

In 4.3.1 is nagegaan welk verband er bestaat tussen J_{Cg} en t_C voor een met chloor beladen ideale grafietelektrode indien J_{Cg} uitsluitend bepaald wordt door de diffusiesnelheid van het atomaire chloor in een ideale grafietelektrode. Uit de beschouwing in 4.3.1 volgt, dat dan een lineair verband moet bestaan tussen de reciproke waarde van J_{Cg} en de wortel uit t_C , verder dat $d J_{Cg}^{-1} / d t_C^{\frac{1}{2}} = P$ omgekeerd evenredig moet zijn met de concentratie van het chloor in het grafiet.

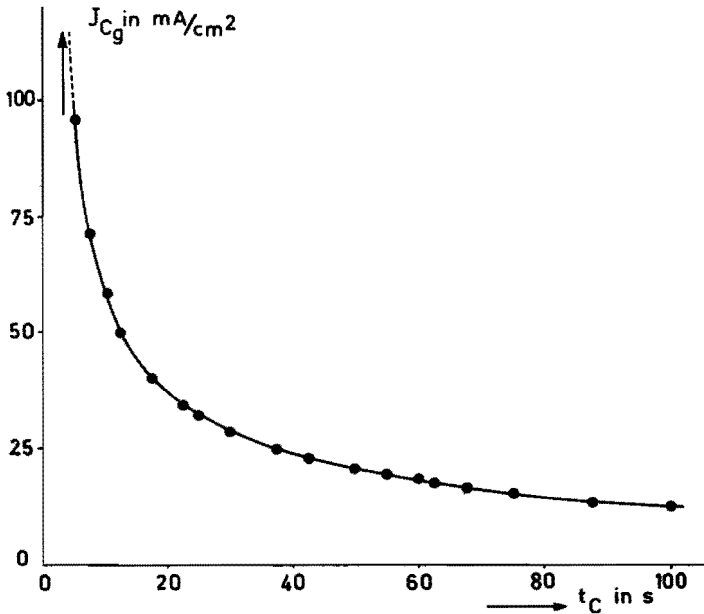


fig. 3.30 J_{Cg} tegen t_C voor een verouderde 6.0 mm dikke grafietelektrode, die bij 25 °C met $J_A = 33 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

In fig. 3.31 is derhalve voor een verouderde 60 mm en 3.0 mm dikke grafietelektrode die bij 25 °C met resp. $J_A = 11$ en 10 mA/cm^2 belast zijn geweest J_{Cg} grafisch weergegeven als functie van $t_C^{\frac{1}{2}}$. De grafietelektroden waren beide gedurende 2000 h anodisch belast geweest.

Eveneens is voor anodische stroomdichtheden J_A variërend van 0.5 tot 50 mA/cm^2 het verloop van de $J_{Cg}^{-1} - t_C^{\frac{1}{2}}$ - curven bepaald: dit bleek analoog te zijn aan dat van de in fig. 3.31 weergegeven curven.

In het navolgende worden resultaten van 3.6.3 vergeleken met die van deze paragraaf.

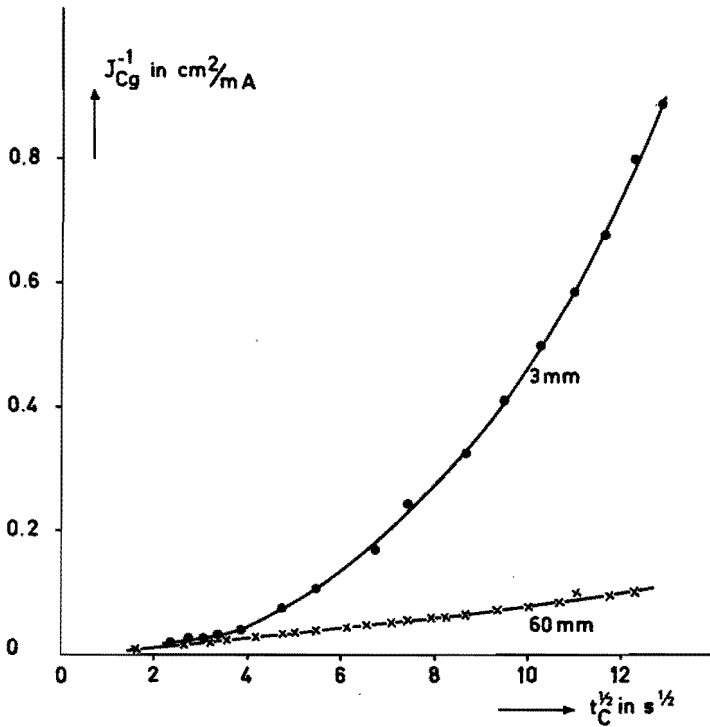


fig. 3.31 J_{Cg}^{-1} tegen $t_C^{1/2}$ voor een verouderde 6.0 mm en een verouderde 3.0 mm dikke grafietelektrode die bij 25 °C met resp. $J_A = 11$ en 10 mA/cm^2 belast zijn geweest. Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

De helling P van de $J_{Cg}^{-1} - t_C^{1/2}$ - curve is, zoals uit 4.3.1 volgt, omgekeerd evenredig met de concentratie van het chloor in een met chloor beladen ideale grafietelektrode. Zoals uit 3.6.1 volgt is $Q_C(0)$ een maat voor de hoeveelheid chloor in een met chloor beladen grafietelektrode. In 3.6.3 is de samenhang tussen $\log J_A$ en $\log Q_C(0)$ grafisch weergegeven. Om vergelijking met de $\log J_A - \log Q_C(0)$ - curven te vergemakkelijken is $\log J_A$ uitgezet tegen $\log P^{-1}$. Dit is uitgevoerd in fig. 3.32 voor een verouderde 60 mm dikke grafietelektrode die bij 25 °C met verschillende J_A belast is geweest. De $\log J_A - \log P^{-1}$ - curve blijkt een vrijwel analoog verloop te hebben als de $\log J_A - \log Q_C(0)$ - curven (3.6.3).

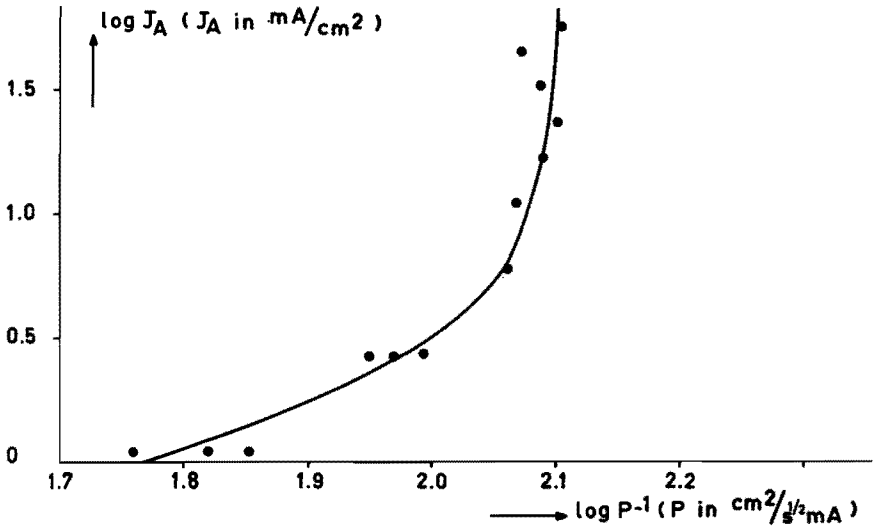


fig. 3.32 $\log J_A$ tegen $\log P^{-1}$ voor een verouderde 6.0 mm dikke grafietelektrode bij $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$.
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

Ook is de invloed van de temperatuur op de helling P van de $J_{Cg}^{-1} - t_C^{1/2}$ - curve bepaald. In fig. 3.33 is $\log P$ uitgezet tegen de temperatuur T voor een verouderde 60 mm dikke grafietelektrode die bij verschillende temperaturen met $J_A = 33 \text{ mA}/\text{cm}^2$ belast is geweest.

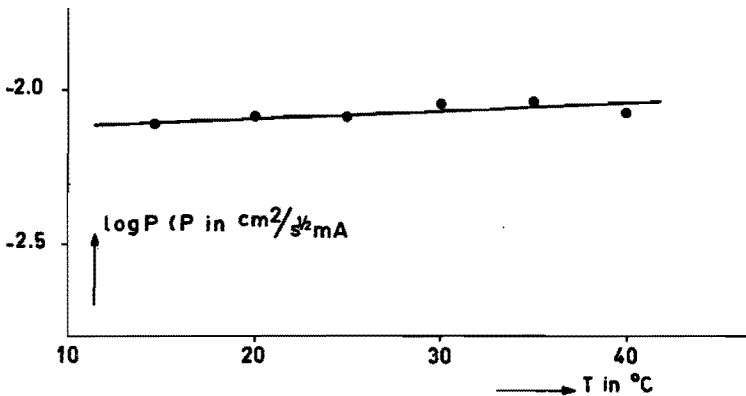


fig. 3.33 $\log P$ tegen T voor een verouderde 6.0 mm dikke grafietelektrode die met $J_A = 33 \text{ mA}/\text{cm}^2$ belast is geweest.
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

Bij de experimenten, waarvan in voorgaande de resultaten vermeld zijn, is onmiddellijk na het stoppen van de anodische belasting van een grafietelektrode, deze kathodisch gestript.

Daarentegen is in fig. 3.34 voor een verouderde 60 mm dikke grafietelektrode die bij 25 °C met $J_A = 33 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest, J_{Cg}^{-1} grafisch uitgezet tegen $t_C^{1/2}$ voor verschillende tijdsduren tussen het beëindigen van de anodische belasting en de aanvang van het kathodisch strippen; deze zijn in de figuur vermeld.

De in bovenstaande figuren gegeven resultaten zullen gebruikt worden ter vaststelling van het concentratieverloop van het chloor in een met chloor beladen grafietelektrode en ter bepaling van de diffusiecoëfficiënt van het chloor in grafiet.

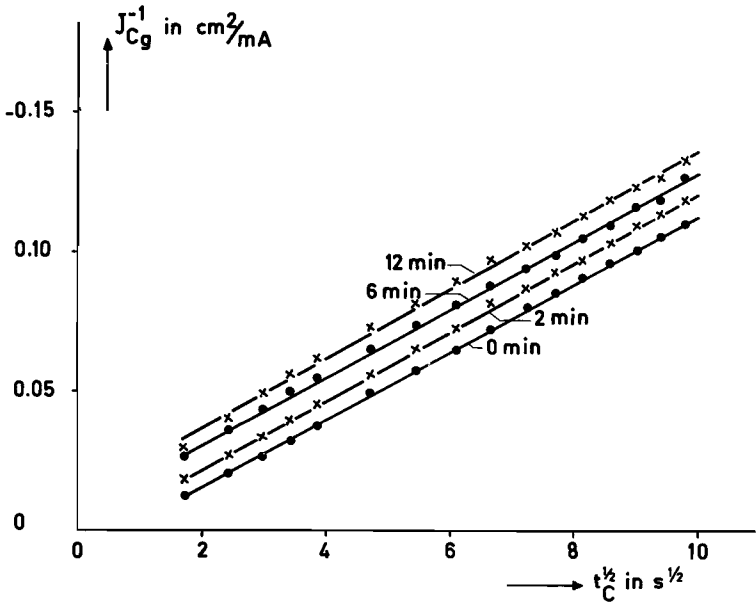


fig. 3.34 J_{Cg}^{-1} tegen $t_C^{1/2}$ bij verschillende tijdsduren tussen het beëindigen van de anodische belasting en de aanvang van het kathodisch strippen voor een verouderde 6.0 mm dikke grafietelektrode die bij 25 °C met $J_A = 33 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

3.8 Samenstelling van het nagas

Onderzocht is welk gas na het uitschakelen van de stroom ontstaat aan een grafietelektrode in een NaCl-oplossing met een pH van ongeveer 1.5.

Uit een mengsel bestaande uit ongeveer 15% nagas en 85% elektrolyse-gas is het chloor door uitvriezen verwijderd. Uit massaspektografische analyse van de gasrest volgde dat het zuurstofpercentage van het oorspronkelijk gasmengsel slechts 0.3% bedroeg. Het nagas is dus chloor; welke conclusie door het onderstaande ondersteund wordt.

Na het stoppen van de elektrolyse is het nagassen aan een grafietelektrode die zich in een met chloor verzadigde keukenzoutoplossing bevindt visueel zeer opvallend. Bevat de oplossing echter vrijwel geen chloor doordat het chloor met stikstof verwijderd is, dan is de vorming van gasbellen aanzienlijk minder.

3.9 Nagassnelheid als functie van veroudering, van stroomdichtheid en van temperatuur

Voor nieuwe en verouderde grafietelektroden die bij verschillende temperaturen met verschillende anodische stroomdichtheden belast zijn geweest, is op de in 2.3.2 beschreven wijze het verband tussen de nagassnelheid en de nagastijd bepaald.

In fig. 3.35 is voor een nieuwe en een verouderde grafietelektrode met een geometrisch oppervlak van 100 cm^2 , die bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ belast zijn geweest, de gemeten gassnelheid v^* grafisch uitgezet tegen de nagastijd t_n .

Op deze gassnelheid dient nog een correctie aangebracht te worden. Immers de gasdruk in de elektrolysecel is afhankelijk van de snelheid van de gasstroom. Deze correctie is bepaald door met een platina-elektrode gelijke experimenten uit te voeren als met de grafietelektroden. Aan de platina-elektrode bleek geen nagas gevormd te worden.

Uit de experimenten met een platina-elektrode waarbij ook de druk in het chloorcircuit als functie van de gasstroomsnelheid werd gemeten, is gebleken, dat de hoeveelheid gas die na het stoppen van de elektrolyse aan een platina-elektrode nog door een gasstroomme-

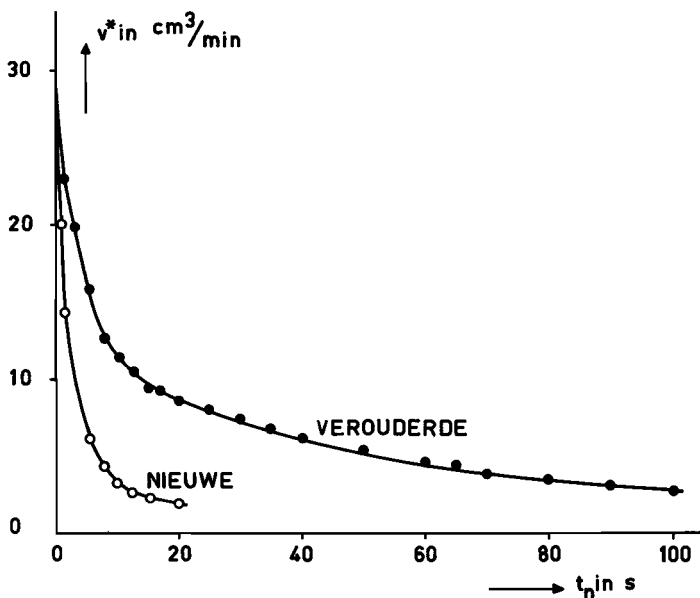


fig. 3.35 v^* tegen t_n voor een nieuwe en een verouderde grafiet-elektrode die bij 25°C met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest.

Elektrolyt: een met chloor verzadigde 5 M NaCl; $\text{pH} \approx 1.5$.

ter stroomt vrijwel uitsluitend bepaald wordt door de veranderingen van de druk p_{Cl_2} in het chloorcircuit.

Uit de $v^* - t_n$ - curve en de samenhang tussen de gemeten gasstroomsnelheid en p_{Cl_2} wordt een verloop van p_{Cl_2} met t_n verkregen. De hoeveelheid Δv^* chloor die per tijds eenheid tengevolge van de verandering van p_{Cl_2} door de gasstroommeter stroomt is:

$$\Delta v^* = \frac{V_c \, d p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Cl}_2}(0) \, d t_n}$$

waarin:

V_c = het volume van het chloorcircuit, dit bedroeg $125 \pm 25 \text{ cm}^3$

$p_{\text{Cl}_2}(0) = p_{\text{Cl}_2}$ bij $t_n = 0$.

Het volume van het gas is steeds uitgedrukt in cm^3 gas bij 25°C en een druk van 1 atmosfeer.

In fig. 3.36 is voor een verouderde grafiotelektrode van 100 cm^2 die bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$ met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest de gemeten gasnelheid en de nagassnelheid, die gecorrigeerd is voor Δv^* grafisch uitgezet tegen de nagastijd t_n . De gecorrigeerde gassnelheid is dan de werkelijke nagassnelheid. Door extrapolatie van v naar $t_n = 0$ wordt (fig. 3.36) een waarde $v(0)$ verkregen; deze is gelijk aan $v(J_A)$ tijdens stroomdoorgang.

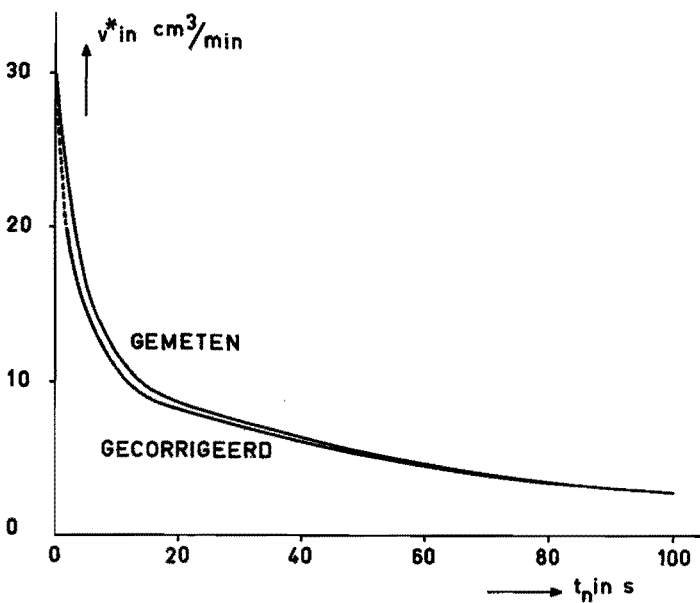


fig. 3.36 De invloed van de storende factoren op de gemeten nagassnelheid voor een verouderde grafiotelektrode van 100 cm^2 die bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$ met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest.

Elektrolyt: een met chloor verzadigde 5 M NaCl ; $\text{pH} \approx 1.5$.

Op grond van theoretische overwegingen die in 4.3.1 gegeven zijn, is in fig. 3.37 voor een verouderde grafiotelektrode van 100 cm^2 die bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$ met $J_A = 15, 20, 30$ en resp. 45 mA/cm^2 belast is geweest, $\log v$ grafisch uitgezet tegen $\log t_n$; waarin v uitgedrukt is in cm^3/min en t_n in s.

Als maatstaf voor de relatieve afname van v met de nagastijd nemen we $v(10)$ (dit is v bij $t_n = 10$ s) gedeeld door $v(J_A)$. Bij een stroomsterkte van 1.5, 2.0, 3.0 en 4.5 A bedraagt theoretisch $v(J_A)$ resp. 10.5, 14.0, 21.0 en 31.5 cm^3/min . Het gemiddelde van $v(10)/v(J_A)$ bepaald uit 3 tot 7 metingen is voor $J_A = 15, 20, 30$ en 45 mA/cm^2 resp. 0.40, 0.36, 0.38 en 0.35. Hieruit volgt dat $v(10)/v(J_A)$ vrijwel onafhankelijk is van de stroomdichtheid waarmee een verouderde grafiotelektrode belast is geweest.

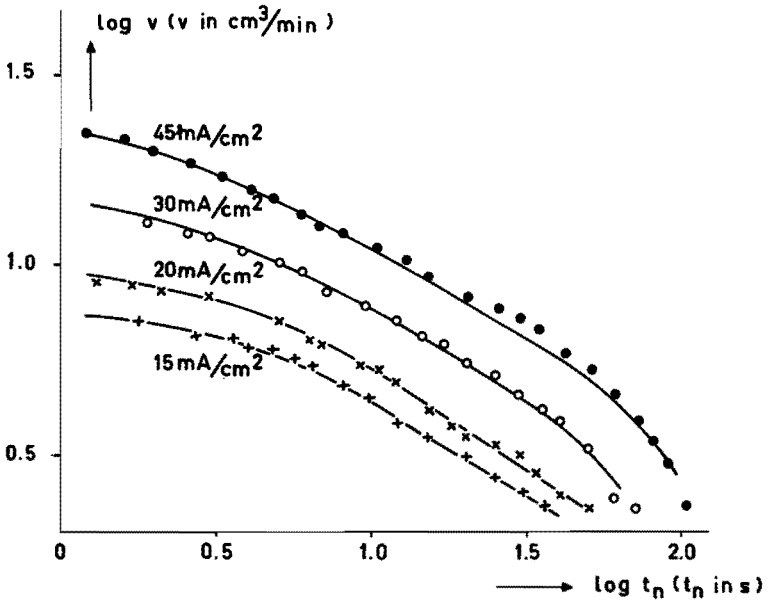


fig. 3.37 Log v tegen $\log t_n$ voor een verouderde grafiotelektrode van 100 cm^2 die bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$ met verschillende J_A belast is geweest.
 Elektrolyt: een met chloor verzadigde 5 M NaCl; $\text{pH} \approx 1.5$.

In het navolgende is de invloed van de temperatuur op de samenhang tussen v en t_n gegeven. In fig. 3.38 is voor een verouderde grafiotelektrode van 100 cm^2 die met $J_A = 45 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bij resp. 16, 25 en $40 \text{ }^\circ\text{C}$ belast is geweest, $\log v$ uitgezet tegen $\log t_n$. Bij

$J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ en 16, 25 en 40 °C is het gemiddelde van $v(10)/v(J_A)$ bepaald uit 3 tot 6 experimenten, gevonden werd resp. 0.38, 0.35 en 0.21.

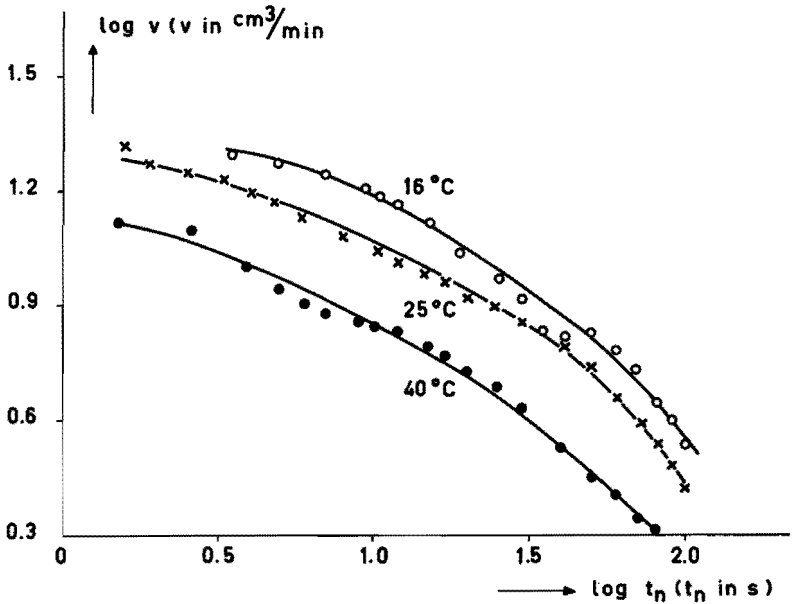


fig. 3.38 Log v - log t_n - curven voor een verouderde grafietelektrode van 100 cm^2 die bij verschillende temperaturen met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest.
Elektrolyt: een met chloor verzadigde 5 M NaCl; pH = 1.5.

3.10 Potentiaalverloop na stopzetten van de elektrolyse

Volgens de in 2.3.3 beschreven methodiek is voor nieuwe en verouderde grafietelektroden de samenhang tussen de potentiaal van een met chloor beladen grafietelektrode en de nagastijd bepaald.

Voor een nieuwe en een verouderde grafietelektrode van 100 cm^2 , die bij 25 °C in een met chloor verzadigde NaCl-oplossing belast zijn geweest met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$, is in fig. 3.39 $\epsilon - \epsilon_r^* = \eta_n$ uitgezet tegen de nagastijd. Tijdens stroomdoorgang bedroeg de overspanning 350 mV voor de nieuwe en 147 mV voor de verouderde elektrode. **77**

In 4.6.1 is vermeld dat de kennis van $\epsilon - \epsilon_r^*$ bij $t_n = 0$ (symbool $\eta_n(0)$) van belang is voor de vaststelling van het mechanisme van de chloorvorming na het stopzetten van de elektrolyse. Een theoretisch verband tussen η_n en t_n bleek zeer moeilijk af te leiden. Experimenteel bleek, althans bij verouderde grafietelektroden, η_n^{-1}

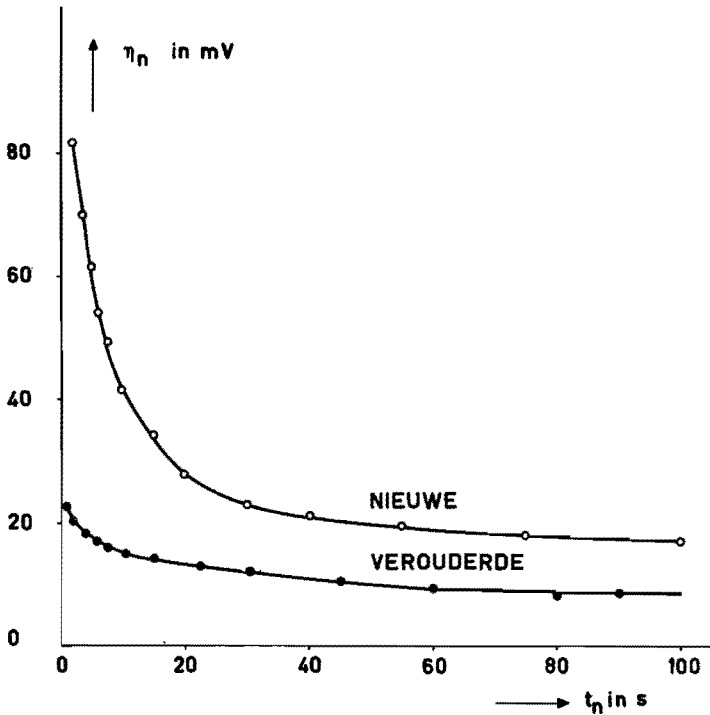


fig.3.39 η_n tegen t_n voor een nieuwe en een verouderde grafietelektrode die bij 25 °C met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest. Elektrolyt: een met chloor verzadigde 5 M NaCl; pH = 1.5.

lineair toe te nemen met $t_n^{\frac{1}{2}}$. Vandaar dat ter bepaling van $\eta_n(0)$ deze betrekking in fig. 3.40 grafisch uitgezet is voor de verouderde grafietelektrode van 100 cm^2 , die bij nagasmetingen gebruikt is en die bij 25 °C met $J_A = 15, 30$ en resp. 45 mA/cm^2 belast is geweest; eveneens voor een nieuwe grafietelektrode van 100 cm^2 die bij 25 °C met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest.

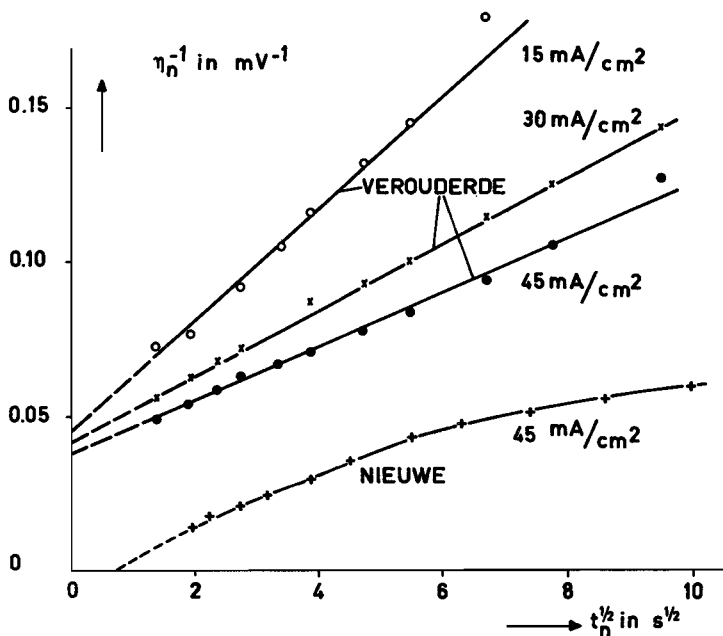


fig. 3.40 η_n^{-1} tegen $t_n^{1/2}$ voor een nieuwe grafietelektrode van 100 cm^2 die bij 25°C met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest en voor een verouderde grafietelektrode die bij 25°C met verschillende stroomdichtheden belast is geweest. Elektrolyt: een met chloor verzadigde 5 M NaCl ; $\text{pH} \approx 1.5$.

Voor de verouderde grafietelektrode van 100 cm^2 is in fig. 3.41 $\eta_n(0)$ grafisch uitgezet tegen η . Lineaire extrapolatie van de $\eta_n^{-1} - t_n^{1/2}$ - curve bij t_n kleiner dan 25 s levert voor de nieuwe grafietelektrode een negatieve $\eta_n(0)$. Theoretisch echter moet $\eta_n(0)$ steeds positief zijn. In 4.6.2 zal deze discrepantie nader besproken worden.

Het verband tussen $\eta_n(0)$ en η is ook onderzocht voor een 60 mm dikke grafietelektrode die op de in 2.1.1 beschreven wijze gedurende ongeveer 2000 h verouderd is. Het resultaat is ook in fig. 3.41 grafisch weergegeven. Bij η kleiner dan 150 mV of J_A kleiner dan 20 mA/cm^2 was het verband tussen η_n^{-1} en $t_n^{1/2}$ lineair. Bij η groter dan 150 mV trad een afwijking van het lineaire verband tussen η_n^{-1} 79

en $t_n^{\frac{1}{2}}$ op, deze afwijking werd met toenemende η steeds groter. Een analoge curve is in fig. 3.41 gegeven voor een nieuwe grafietelektrode.

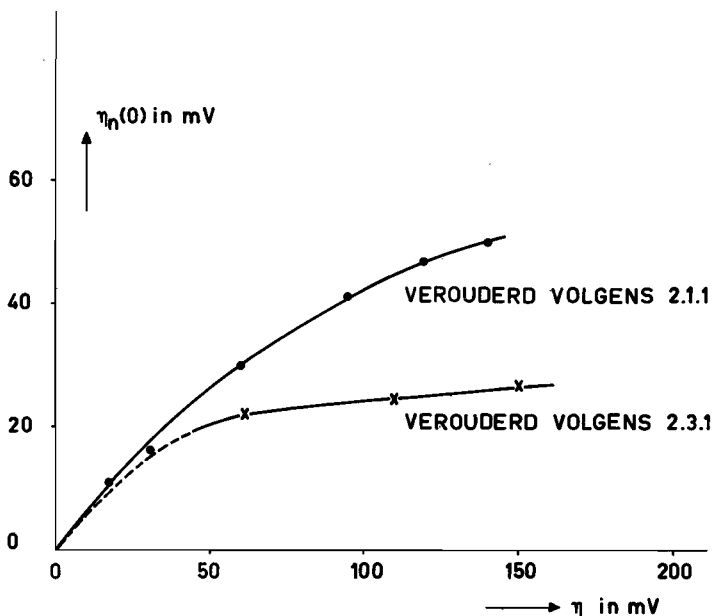


fig.3.41 $\eta_n(0)$ tegen η bij 25 °C voor een grafietelektrode van 100 cm², die verouderd is op de in 2.3.1 beschreven wijze en voor een grafietelektrode van 0.9 cm² die op de in 2.1.1 beschreven wijze verouderd is.
Elektrolyt: een met chloor verzadigde 5 M NaCl; pH = 1.5.

3.11 Verband tussen nagassnelheid en potentiaal

Voor een verouderde grafietelektrode is een samenhang bepaald tussen de nagassnelheid en de potentiaal.

Nadat de verouderde grafietelektrode van 100 cm² enige tijd in een verzadigde keukenzoutoplossing heeft gestaan is deze, vlak voordat het verband tussen nagassnelheid en potentiaal bepaald is, gedurende 4 periodes van ongeveer 6 h anodisch belast met 3A. Het verloop van de nagassnelheid en de potentiaal als functie van de nagastijd is gelijktijdig bepaald.

In fig. 3.42 is voor deze verouderde grafietelektrode, die bij 25 °C met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest, η_n grafisch uitgezet tegen $\log v$.

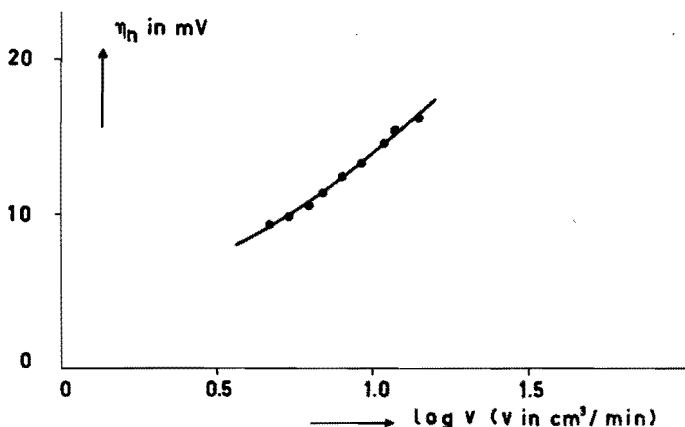


fig. 3.42 η_n tegen $\log v$ voor een verouderde grafietelektrode van 100 cm^2 die bij 25 °C met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest.

Elektrolyt: een met chloor verzadigde 5 M NaCl; pH \approx 1.5.

3.12 Verband tussen Q_C en zuurstofvorming met loog

Uit de analyse van het gas, dat aan een met chloor beladen grafietelektrode ontstaat nadat de stroom is uitgeschakeld en de elektrolyt door toevoegen van loog alkalisch is gemaakt, blijkt het zuurstofpercentage te variëren van 10 tot 50%; de rest blijkt stikstof en waterstof (\pm 3%) te zijn. Aangezien de zuurstof onmogelijk afkomstig kan zijn van lucht, moet aan de grafietelektrode zuurstof gevormd zijn. Na het toevoegen van loog bleek de elektrolyt ook $\text{CO}_3^{=}$ te bevatten, zodat naast zuurstof ook nog CO_2 aan de grafietelektrode gevormd is.

Onderzocht is voor zowel nieuwe als een verouderde grafietelektrode van 100 cm^2 bij 25 °C de samenhang tussen de lading Q_C die per cm^2 grafietoppervlak nodig is om het chloor dat tijdens de elektrolyse in een grafietelektrode opgenomen is, te reduceren en de hoeveelheid zuurstof V_{O_2} die gevormd wordt indien een met chloor beladen grafietelektrode in loog geplaatst wordt. De grootheden $Q_C(0.2)$ en V_{O_2} zijn bepaald op de resp. in 2.2 en in 2.4 beschreven wijze.

Om de invloed van het verouderen van een grafiëtelektrode op de resultaten zoveel mogelijk te elimineren is afwisselend $Q_C(0.2)$ en V_{O_2} bepaald. Gemeten is de hoeveelheid zuurstof V_{O_2} die gedurende het eerste h na toevoegen van loog gevormd wordt; ² daarna blijkt vrijwel geen zuurstof meer gevormd te worden. De bij een bepaalde V_{O_2} behorende waarde van $Q_C(0.2)$ is dan door interpolatie bepaald. In fig. 3.43 is voor een nieuwe en een verouderde grafiëtelektrode van 100 cm^2 bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$ V_{O_2} grafisch uitgezet tegen $Q_C(0.2)$.

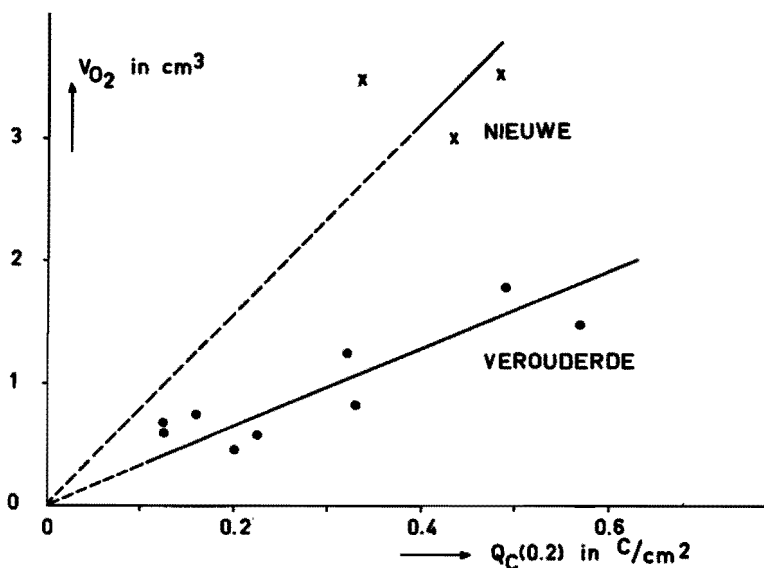


fig. 3.43 V_{O_2} tegen $Q_C(0.2)$ voor een nieuwe en een verouderde grafiëtelektrode van 100 cm^2 die bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$ met $J_A = 45 \text{ mA}/\text{cm}^2$ belast zijn geweest.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l; door de oplossing stikstof geleid.

Bij deze experimenten is de gemeten $Q_C(0.2)$ wel gecorrigeerd voor de lading die gebruikt is voor de reductie van in elektrolyt opgelost chloor. Deze correctie, bepaald met een platina-elektrode zoals in 2.2 beschreven is, bedroeg in dit geval ongeveer 15%. De elektrolyt bevatte dus ondanks het doorleiden van stikstof nog een niet te verwaarlozen hoeveelheid chloor.

HOOFDSTUK 4

DISCUSSIE

4.1 Oppervlak van een grafietelektrode

4.1.1 Theorie van galvanostatisch opladen, van potentiostatisch aanleggen van een spanningssprong en van belasten met wisselstroom van een poreuze elektrode

Zoals uit het voorgaande is gebleken, neemt bij toenemende veroudering van een grafietelektrode de poreusheid van het grafiet toe. Een maat daarvoor is de toeneming van de oppervlakte, zoals beschreven in 3.3, 3.4 en 3.5.

Er zijn in het laatste decennium talrijke publicaties (37 en 40 t/m 44) verschenen over het elektrochemisch gedrag van een poreuze elektrode waarvan in het navolgende een overzicht wordt gegeven in zoverre als dit van belang is voor dit onderzoek.

In overeenstemming met Ksenzhek en Stender (40,41) wordt daarbij aangenomen dat een poreuze elektrode zich equivalent gedraagt met het elektrisch vervangingschema zoals dat in fig. 4.1 weergegeven is. De symbolen R^* , C_d^* en Z_F^* in fig. 4.1 gelden voor een poreuze elektrode over een dikte van 1 cm en een geometrisch elektrode-oppervlak van 1 cm^2 .

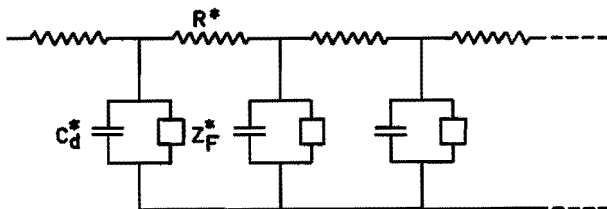


fig. 4.1. Het elektrisch vervangingschema van een poreuze elektrode.

Verondersteld wordt bovendien dat:

- de poreuze elektrode oneindig dik is;
- R^* , C_d^* en Z_F^* over de gehele dikte constant zijn;
- het elektrodemateriaal een verwaarloosbare weerstand heeft;
- de kromming van de equipotentiaal-vlakken in de elektrode te verwaarlozen is;
- het uitwendig oppervlak te verwaarlozen is t.o.v. het inwendige oppervlak van een poreuze elektrode.

Een elektrode die aan deze voorwaarden voldoet, wordt een ideale poreuze elektrode genoemd.

Winsel (42) en de Levie (34) hebben een identiek model gebruikt voor een porie. De berekeningen die de Levie hieraan uitgevoerd heeft, evenals diens resultaten, kunnen natuurlijk toegepast worden op de bovengenoemde ideale poreuze elektrode.

Galvanostatisch opladen

Indien aan het grensvlak van elektrodemateriaal en van elektrolyt uitsluitend de capaciteit van de dubbellaag een rol speelt dan is bij galvanostatisch laden van een ideale poreuze elektrode met een geometrische stroomdichtheid J het verband tussen de potentiaal $\epsilon_x = 0$ (x = indringdiepte) en de tijd t gegeven door (34):

$$\epsilon_x = 0 = J \sqrt{\frac{4tR^*}{\pi C_d^*}} \quad (4.1)$$

Het verband tussen $\epsilon_x = 0$ en t is lineair. Daar R^* en C_d^* beide betrekking hebben op de geometrische oppervlakte geeft de helling van de $\epsilon_x = 0 - t^{\frac{1}{2}}$ - functie echter geen inlichtingen over de grootte van het elektrolyse-oppervlak van een poreuze elektrode.

Treedt echter bovendien een elektrochemische reactie op dan heeft dit tot gevolg dat de lading niet alleen gebruikt wordt om de dubbellaag op te laden; het $\epsilon_x = 0 - t^{\frac{1}{2}}$ - verband zal dan afwijken van het lineaire gedrag. Wordt in dat geval bij galvanostatisch laden tot een vrijwel constante potentiaal per cm^2 geometrisch oppervlak een lading Q_g gebruikt (zie 3.3); dan is deze een maat voor de grootte van het elektrolyse-oppervlak. Deelt men namelijk Q_g door Q'_g (dit is de overeenkomstige lading nodig voor 1 cm^2 reëel elektrode-oppervlak) dan wordt de ruwheidsfactor r_g verkregen zoals deze volgt uit het verloop van de potentiaal bij galvanostatisch opladen.

Potentiostatisch een potentiaalsprong aanleggen

Wordt potentiostatisch een potentiaalsprong op een ideale poreuze elektrode aangelegd dan is het verband tussen stroomdichtheid en potentiaal gelijk aan:

$$J = \epsilon_x = 0 \sqrt{\frac{C_d^*}{\pi R^* t}} \quad (4.2)$$

Dit is een analoge relatie als bij het galvanostatisch opladen. Nu is, zoals in 3.4 beschreven is, experimenteel de lading Q_p bepaald die bij een potentiaalsprong $\Delta\epsilon$ nodig is voor het opladen van een poreuze elektrode met een geometrisch oppervlak van 1 cm^2 . De capaciteit van deze grafietelektrode is dan $C_p = Q_p/\Delta\epsilon$. De grootte van een ruwheidsfactor r_p die bepaald is door potentiostatisch een potentiaalsprong aan te leggen, definiëren we als $r_p = C_p/C_p'$, indien C_p' de capaciteit per cm^2 reëel elektrode-oppervlak is.

Belasten met wisselstroom

Bij de bepaling van de wisselstroomimpedantie van een elektrode wordt deze belast met een wisselstroom van geringe grootte, zodat de veranderingen van de potentiaal ten gevolge van de wisselstroom gering zijn. De impedantie Z kan in een complexe vorm geschreven worden nl. $Z = Z' - Z''i$, waarin $i = \sqrt{-1}$.

Z' en Z'' zijn resp. het reële en imaginaire deel van Z . In navolging van Sluyters (45) wordt Z bij verschillende frequenties in een Argand-diagram uitgezet; Z' als abcis en Z'' als ordinaat.

In het navolgende wordt eerst gegeven hoe dan de samenhang is tussen de impedantie Z_e en de frequentie van een ideale en daarna van een niet ideale poreuze elektrode. Deze relaties zijn reeds door de Levie (34) afgeleid.

Indien bij een ideale poreuze elektrode de impedantie bepaald wordt door de capaciteit van de dubbellaag dan treedt een faseverschuiving ϕ van 45° op tussen wisselstroom en wisselspanning (34). Deze faseverschuiving is onafhankelijk van de frequentie. De Levie heeft bovendien afgeleid dat dan het verband tussen de geometrische stroomdichtheid en de potentiaal $\epsilon_x = 0$ gelijk is aan:

$$J = \frac{\epsilon_x = 0}{|Z_e|} (\sin 2\pi ft + \cos 2\pi ft) \quad (4.3)$$

waarin:

$$|Z_e| = \sqrt{\frac{R^*}{\pi f C_d^*}} \quad (4.4)$$

$|Z_e|$ is gelijk aan de absolute grootte van de elektrode-impedantie. Het verloop van de impedantie bij verschillende frequenties is door curve 1 van fig. 4.2 weergegeven.

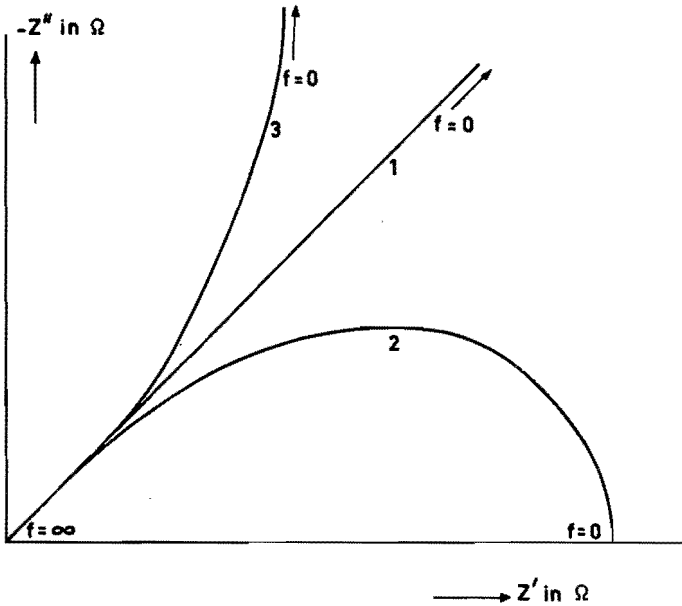


fig. 4.2 Impedantie van een ideale poreuze elektrode bij verschillende frequenties.

curve 1: de impedantie van het grensvlak van elektrolyt en van elektrodemateriaal wordt uitsluitend bepaald door C_d^* .

curve 2: de impedantie van het grensvlak van elektrolyt en van elektrodemateriaal wordt bepaald door C_d^* en door Z_F^* .

Impedantie van een poreuze elektrode die in afwijking van een ideale poreuze elektrode een beperkte dikte heeft.

curve 3: de impedantie van het grensvlak van elektrolyt en van elektrodemateriaal wordt uitsluitend bepaald door C_d^* .

Wordt de elektrode-impedantie mede bepaald door een elektrodereactie dan geldt volgens de Levie (34) voor een ideale poreuze elektrode:

$$J = \frac{i x = 0}{|Z_e|} \sin 2\pi f t \quad (4.5)$$

waarin:

$$|Z_e| = \sqrt{\frac{R^* Z_F^*}{1 + 2\pi f C_d^* Z_F^*}} \quad (4.6)$$

en bovendien is: $\phi = \frac{1}{2} \arctang 2\pi f C_d^* Z_F^*$ (4.7)

Curve 2 in fig. 4.2 geeft voor dit geval de impedantie Z_e van een ideale poreuze elektrode bij verschillende frequenties.

Om tot een half cirkelvormige curve te komen, hetgeen de interpretatie van de meetresultaten vergemakkelijkt, heeft de Levie het "gekwadrateerde" impedantievlak gebruikt. Hierin wordt bij verschillende frequentie $|Z_e|^2$ uitgezet tegen een hoek 2ϕ . In verg. (4.6) en verg. (4.7) is resp. de absolute grootte $|Z_e|$ en de fasehoek ϕ van de impedantie Z_e gegeven. Volgens de Levie (34) kan de impedantie Z_e geschreven worden volgens:

$$Z_e = \sqrt{\frac{R^* Z_F^*}{1 + 2\pi f C_d^* Z_F^*}}$$

Hieruit kan afgeleid worden dat:

$$Z_e^2 = \frac{R^* Z_F^*}{1 + (2\pi f C_d^* Z_F^*)^2} - \frac{2\pi f C_d^* R^* Z_F^{*2}}{1 + (2\pi f C_d^* Z_F^*)^2} = (Z')^2 - i(Z'')^2 \quad (4.8)$$

Met behulp van verg. (4.8) kunnen $R^* Z_F^*$ en $C_d^* Z_F^*$ bepaald worden door $(Z')^2$ grafisch weer te geven als functie van $2\pi f (Z'')^2$.

Dan is:

$$(Z')^2_{f \rightarrow 0} = R^* Z_F^*$$

en:

$$\frac{(Z')^2_{f \rightarrow 0}}{2\pi f (Z'')^2_{f \rightarrow \infty}} = C_d^* Z_F^*$$

indien

$$1 \ll (2\pi f C_d^* Z_F^*)^2$$

Het bovenstaande zal bij de bespreking van de resultaten van de impedantiemetingen (4.5.5) toegepast worden.

De behandeling van de wisselstroomimpedantie is tot nu toe beperkt gebleven tot een ideale poreuze elektrode. In onderstaande wordt een poreuze elektrode besproken die in afwijking van de ideale poreuze elektrode een beperkte dikte x_p van het poreuze deel heeft. Indien aan het grensvlak van elektrolyt en van elektrodemateriaal uitsluitend de capaciteit van de dubbellaag een rol speelt, dan wordt de impedantie Z_e gegeven (34) door:

$$Z_e = \sqrt{\frac{R^*}{2\pi i f C_d^*}} \operatorname{cotanh} (x_p \sqrt{2\pi i f R^* C_d^*}) \quad (4.9)$$

In fig. 4.2 is deze relatie schematisch door curve 3 weergegeven.

In het algemeen bestaat de impedantie uit een ohms deel en uit een capacitief deel, zodat de impedantie Z_e kan geschreven worden volgens:

$$Z_e = R(f) - \frac{1}{2\pi i f C(f)} \quad (4.10)$$

De ruwheidsfactor r_w van een poreuze elektrode, met behulp van wisselstroom van een bepaalde frequentie verkregen, definiëren we door $r_w = C(0)/C_d$, indien C_d de capaciteit van de dubbellaag is per cm^2 reëel oppervlak.

Met behulp van de verg. (4.9) en (4.10) is $C(f)^{-1}$ berekend als functie van de wortel uit frequentie voor:

$$R^* = 16 \text{ } \Omega/\text{cm}$$

$$C_d^* = 10^{-2} \text{ F/cm}$$

en $x_p = 0.1, 0.2, 0.4$ of 1.0 cm .

Door extrapolatie van de $C(f)^{-1} - f^{\frac{1}{2}}$ -functie naar $f = 0$, zoals in fig. 4.3 gedaan is, wordt $C(0)$ verkregen. Deze moet theoretisch gelijk zijn aan $C_d^* x_p$, hetgeen inderdaad het geval blijkt te zijn. De wijze van extrapoleren is dus juist. Deze procedure wordt toegepast om uit metingen van de wisselstroomimpedantie de ruwheidsfactor r_w

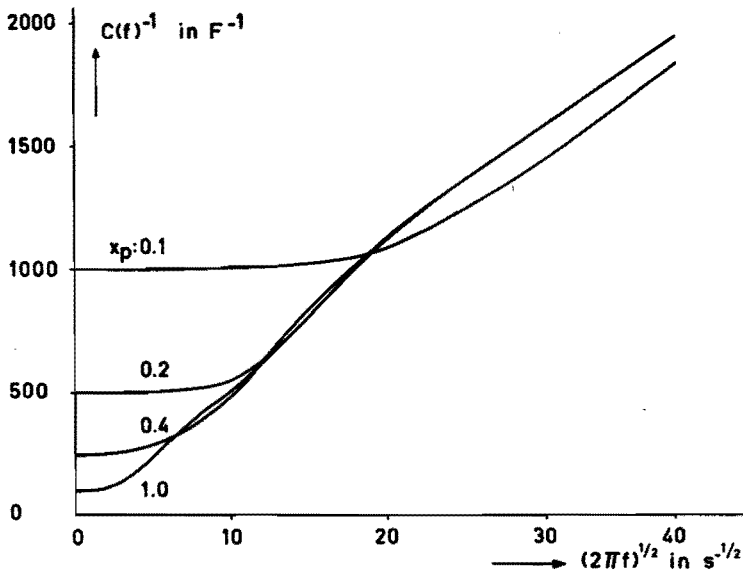


fig. 4.3 $C(f)^{-1}$ tegen $(2\pi f)^{1/2}$ voor poreuze elektroden die in afwijking van een ideale poreuze elektrode verschillende dikten x_p hebben. Bovendien is $R^* = 16 \Omega/cm$ en $C_d^* = 10^{-2} F/cm$.

4.1.2 Bedekking van het grafietoppervlak

Het oppervlak van een grafietelektrode in een aangezuurde chloride-oplossing kan slechts bedekt zijn met zuurstof en/of chloor, indien de adsorptie van ionen en watermoleculen buiten beschouwing gelaten wordt. Zowel voor een nieuwe als voor een verouderde grafietelektrode waaraan reeds een drietal maanden anodisch geen chloor gevormd is, blijkt de rustpotentiaal in een aangezuurde chloride-oplossing 680 mV te zijn. Deze wordt vrijwel niet beïnvloed door stikstof of zuurstof doorleiden. Wordt een grafietelektrode echter in een met chloor verzadigde aangezuurde chloride-oplossing gebracht dan blijkt de potentiaal zich onmiddellijk op ongeveer 1.25 V in te stellen. Voor een grafietelektrode in 0.5 M H_2SO_4 werd als rustpotentiaal 690 mV gevonden, wat in overeenstemming is met de resultaten van Drossbach en Schulz (31).

Volgens hen wordt deze bepaald door adsorptie van zuurstof aan het grafietoppervlak. Uit de overeenkomst dezer waarden blijkt duid-

lijk dat de rustpotentiaal van een grafietelektrode in een Cl^- -houdend milieu waarin geen chloor aanwezig is, bepaald wordt door zuurstof die op het grafietoppervlak geadsorbeerd is.

In het navolgende wordt de bedekking van het grafietoppervlak als functie van de potentiaal besproken. Bij galvanostatisch anodisch ofwel kathodisch opladen van een verouderde grafietelektrode in Cl^- -houdend milieu blijkt de potentiaal tussen -400 en +400 mV lineair te verlopen met $t_g^{\frac{1}{2}}$ (fig. 3.9). Uit verg. 4.2 volgt dat dan aan het grensvlak van elektrolyt en elektrodemateriaal slechts de capaciteit van de dubbellaag een rol speelt. Dit wordt bevestigd door het vrijwel identiek zijn van de absolute grootte van de helling van de kathodische en anodische $\epsilon - t_g^{\frac{1}{2}}$ -curve (fig. 3.9).

Het overgangsgedrag van de kathodische oplaadcurve (3.3 en fig. 3.8) is zeer klein t.o.v. dat van de anodische oplaadcurve. Blijkbaar wordt slechts weinig waterstof op het oppervlak van een grafietelektrode geadsorbeerd. Dit lijkt in overeenstemming te zijn met het door Drossbach en Schulz (31) gevonden resultaat, dat de reversibele waterstofpotentiaal zich niet of slechts zeer korte tijd aan een grafietelektrode instelt.

Experimenteel blijkt dat:

- bij $\epsilon > 400$ mV de $\epsilon - t_g^{\frac{1}{2}}$ -relatie bij het galvanostatisch laden sterk afwijkt van het lineaire gedrag, hetgeen, zoals in 4.1.1 besproken is, te wijten kan zijn aan het optreden van een of meer elektrode reacties;
- bij $\epsilon = 700$ mV en lage frequenties (< 100 Hz) een faseverschuiving ϕ tussen wisselstroom en wisselspanning optreedt (fig. 3.16) die kleiner is dan 45° . Dit kan, zoals uit 4.1.1 en fig. 4.2 volgt, eveneens door het optreden van een of meer elektrode reacties verklaard worden. Voor een poreuze elektrode met een beperkte indringdiepte is, indien uitsluitend de capaciteit van de dubbellaag van belang zou zijn, bij lage frequentie (< 100 Hz) de faseverschuiving ϕ juist groter dan 45° (4.3.1 en fig. 4.2). Beide gegevens wijzen er dus op dat indien bij galvanostatisch laden $\epsilon > 400$ mV er een of meer elektrode reacties optreden.

Bij het galvanostatisch opladen van een grafietelektrode in Cl^- -houdend milieu blijft bij een potentiaal van ongeveer 1.25 V de potentiaal vrijwel constant. Beneden deze waarde zouden aan een grafietelektrode slechts twee anodische reacties kunnen plaatsvinden

den: nl. de vorming van op het grafietoppervlak geadsorbeerde zuurstof en/of chloor. Nu is experimenteel gevonden dat voor een grafietelektrode zowel in Cl^- - als in $\text{SO}_4^{=}$ -houdend milieu:

- tot $\epsilon = 1200$ mV de galvanostatische oplaadcurven ongeveer gelijk zijn (fig. 3.10);
- het verloop van de $C_p - \epsilon$ - curven (fig. 3.14) vrijwel identiek is; voor beide ligt het maximum bij ongeveer 650 mV.

Uit bovenstaande moet derhalve geconcludeerd worden dat bij een potentiaal van 400 tot ongeveer 1200 mV op het grafietoppervlak uitsluitend geadsorbeerde zuurstof aanwezig is.

Dat bij $-400 \text{ mV} < \epsilon < 400 \text{ mV}$ uitsluitend de dubbellaag opgeladen wordt, betekent echter nog niet dat het grafietoppervlak niet bedekt zou kunnen zijn met zuurstof. Immers Binder e.a. (29) hebben aangetoond dat een grafietoppervlak bedekt kan zijn met een zuurstofhuid die eerst bij een potentiaal lager dan de reversibele waterstofpotentiaal gereduceerd kan worden.

De potentiaal van een nieuwe grafietelektrode blijkt bij het anodisch belasten met $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ in 100 h ongeveer 0.1 V te stijgen (fig. 3.1), waarna een sterke daling optreedt. Een analoog gedrag blijkt uit fig. 3.2. Naarmate een grafietelektrode langduriger anodisch belast is geweest, is evenwel de potentiaalstijging in de eerste 100 h geringer en ligt de potentiaal bij constante J_A op een lager niveau (fig. 3.1).

Men zou verwachten dat de oxydatie van het grafiet onder vorming van CO en CO_2 - en dus ook de toename van de elektrode-oppervlakte - aanvankelijk groot zou zijn en geleidelijk zou afnemen.

Dit is echter in strijd met de conclusie die uit de $C_p - t_A^*$ - (fig. 3.15) en $Q_g - t_A^*$ - curven (fig. 3.11) getrokken moet worden. Immers hieruit volgt dat de grootte van het elektrode-oppervlak (4.1.1) juist gedurende de eerste perioden vrijwel constant blijft en eerst later sterk toeneemt. Dit kan verklaard worden door aan te nemen dat op een nieuwe grafietelektrode een oxidehuid aanwezig is die eerst na enige tijd anodisch belast te zijn vrij plotseling verdwijnt, vermoedelijk doordat oxydatie aan het grafiet eerst bij een hoge potentiaal, nl. $\epsilon \geq 1.72 \text{ V}$ plaatsvindt, immers bij $\epsilon = 1.72 \text{ V}$ treedt een knikpunt in de $\epsilon - t_A$ - curve op (fig. 3.1 en 3.2).

Dit is in overeenstemming met Krishtalik en Rotenberg (12); die hebben aangetoond dat dan door oxydatie van het grafiet het oxide dat 91

zich op het oppervlak van een nieuwe grafietelektrode bevindt, vervangen wordt door een "anodische" oxidehuid met andere eigenschappen.

Uit de fig. 3.1 en 3.2 blijkt bovendien dat, naarmate de aanvangspotentiaal bij de galvanostatische belasting hoger is, de helling van de $\epsilon - t_A$ - curve toeneemt. Dit zou als volgt verklaard kunnen worden: Naarmate aanvankelijk meer zuurstof op het grafietoppervlak aanwezig is, is de aanvangspotentiaal bij anodische belasting hoger. Dit heeft weer tot gevolg dat de hoeveelheid zuurstof op het grafietoppervlak groter wordt, waardoor de potentiaal weer stijgt. Dit voortdurend toenemen van de hoeveelheid zuurstof op het grafietoppervlak en van de potentiaal heeft plaats tot een potentiaal van 1.72 V bereikt is, waarbij oxydatie van het grafiet onder vorming van CO_2 optreedt.

De belangrijkste conclusies die getrokken zijn in bovenstaande bespreking zijn:

- de rustpotentiaal van de grafietelektrode in een aangezuurde Cl^- -houdende oplossing, waarin geen chloor opgelost is, wordt bepaald door zuurstof die op het grafietoppervlak geadsorbeerd is. Is wel chloor aanwezig dan bepaalt het $\text{Cl}_2 - \text{Cl}^-$ -redoxkoppel de rustpotentiaal;
- bij galvanostatisch opladen en bij de spanningspulsmetingen heeft bij $-400 \text{ mV} < \epsilon < 400 \text{ mV}$ vrijwel uitsluitend oplading van de dubbellaag plaats; bij $400 \text{ mV} < \epsilon < 1200 \text{ mV}$ wordt bovendien op het grafietoppervlak geadsorbeerde zuurstof gevormd;
- een nieuwe grafietelektrode is bedekt met een bij $\epsilon > 0 \text{ V}$ stabiele oxidehuid, die eerst bij een hoge potentiaal, nl. $\epsilon \geq 1.72 \text{ V}$, vervangen kan worden door een "anodische" oxidehuid met andere eigenschappen.

4.1.3 Oppervlakte van een grafietelektrode

Ter bepaling van de oppervlakte van grafietelektroden zijn drie methoden gebruikt nl. galvanostatisch opladen, potentiostatisch aanleggen van een potentiaalsprong en belasten met wisselstroom. In het navolgende worden de ruwheidsfactor en de oppervlakte berekend met behulp van de experimentele resultaten van 3.3, 3.4 en 3.5.

Bij galvanostatisch anodisch opladen gedraagt een grafietelektrode zich aanvankelijk bij $\epsilon < 400$ mV als een ideale poreuze elektrode (4.1.2); de capaciteit C_d van de dubbellaag per cm^2 reëel grafietoppervlak is dan van de potentiaal onafhankelijk. Bij $400 \text{ mV} < \epsilon < 1200$ mV treedt elektrochemische vorming van op het grafietoppervlak geadsorbeerde zuurstof op.

Uit de wisselstroommetingen (3.5 en 4.1.1) blijkt dat de indringdiepte van de stroom in een grafietelektrode beperkt is, welk verschijnsel bij voortgezet galvanostatisch anodisch opladen waarschijnlijk van invloed zal zijn op het verloop van de $\epsilon - t_g^{\frac{1}{2}}$ -curve. Voor het laden van de dubbellaag geldt dan niet meer het lineaire verband tussen ϵ en $t_g^{\frac{1}{2}}$. Dan is niet meer vast te stellen welk deel van Q_g (fig. 3.9) voor de vorming van zuurstof en welk voor het opladen van de dubbellaag gebruikt is.

Een schatting is echter wel te maken. Uit de diameter van het zuurstofatoom van 1.32×10^{-8} cm valt te berekenen dat voor de vorming van een aaneengesloten mono-atomaire zuurstoflaag een lading van 2.14 mC/cm^2 reëel oppervlak nodig is. Bij de berekening van de lading nodig om de dubbellaag te laden is kennis van de capaciteit van de dubbellaag C_d noodzakelijk. Slechts aan een kwikelektrode is deze bekend; de minimum waarde van C_d aan kwik in een oplossing die per l 4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat, bedraagt $17.4 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$ (3.5). Stel dat C_d van 1 cm^2 reëel grafietoppervlak in dezelfde oplossing hieraan gelijk is dan wordt bij een potentiaalsprong van 1 V slechts een lading van 0.0174 mC/cm^2 opgenomen. Dit is te verwaarlozen t.o.v. de 2.14 mC/cm^2 die voor het bedekken met zuurstof nodig is.

Uit 3.3 en fig. 3.10 kan afgeleid worden dat t_g^* , en dus ook $Q_g = t_g^* J_A$, voor een grafietelektrode in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ongeveer een factor 2 groter is dan voor een grafietelektrode in Cl^- -houdend milieu. Veronderstellen we dat bij het laden van een grafietelektrode in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ een mono-atomaire zuurstoflaag gevormd wordt, dan mag aangenomen worden dat dan het oppervlak van een grafietelektrode in Cl^- -houdend milieu slechts voor de helft met een mono-atomaire zuurstoflaag bedekt wordt. Voor de vorming van zuurstof op het oppervlak van een grafietelektrode in Cl^- -houdend milieu tot de vrijwel constante potentiaal 1.25 V is dan ongeveer 1.07 mC/cm^2 reëel grafietoppervlak nodig.

Verondersteld wordt dat in het overgangsg gebied van 400 mV tot 1,25 V (fig. 3.9) een grafietelektrode zich als een gladde elektrode gedraagt. De lading, nodig voor het laden van de dubbellaag is dan te verwaarlozen t.o.v. die voor de vorming van zuurstof op het grafietoppervlak zodat dus $Q'_g = 1.07 \text{ mC/cm}^2$ reëel grafietoppervlak.

Zoals in 4.1.2 reeds vermeld is, wordt tot $\epsilon = 400 \text{ mV}$ uitsluitend de dubbellaag opgeladen. Uit fig. 3.9 blijkt dat de potentiaal van 400 mV na $t_g = 0.10 \text{ s}$ bereikt wordt. De lading die tot $\epsilon = 400 \text{ mV}$ gebruikt is voor het laden van de dubbellaag bedraagt dan 5 mC/cm^2 . Dit is ongeveer 1/7 deel van Q_g (fig. 3.9). In het overgangsg gebied is dan 6/7 deel van Q_g gebruikt. In kolom 2 van tabel 4.1 is daarom als ruwheidsfactor $r_g = 6/7 Q_g/Q'_g$ getabelleerd en wel voor een grafietelektrode die resp. 0, 400 of ongeveer 2000 h belast is geweest.

In het navolgende is de ruwheidsfactor r_p berekend. Met behulp van spanningspulsmetingen is het verband tussen C_p en ϵ bepaald. Bij $-300 \text{ mV} < \epsilon < 0 \text{ mV}$ is C_p vrijwel constant. Uit 4.1.2 volgt dat bij galvanostatisch anodisch laden bij $-400 \text{ mV} < \epsilon < 400 \text{ mV}$ vrijwel uitsluitend de dubbellaag opgeladen wordt. Derhalve mag aangenomen worden dat ook bij de spanningspulsmetingen in dat potentiaalgebied alleen maar lading gebruikt wordt voor het opladen en ontladen van de dubbellaag en dan is dus $C'_p = C_d$. Nu is reeds eerder in deze paragraaf aangenomen dat C_d van 1 cm^2 reëel grafietoppervlak in een oplossing die per 1 4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat gelijk is aan $17.4 \text{ }\mu\text{F}$.

In 4.1.1 is de ruwheidsfactor r_p gedefinieerd als $r_p = C_p/C'_p$, zodat bij $-400 \text{ mV} < \epsilon < 400 \text{ mV}$ $r_p = C_p/C_d$. In kolom 3 van tabel 4.1 is de zo berekende r_p voor een grafietelektrode die resp. 0, 400 en ongeveer 2000 h anodisch belast is geweest, getabelleerd.

Ook is een ruwheidsfactor te verkrijgen uit wisselstroommetingen, aannemende dat ook bij 1300 mV de capaciteit van de dubbellaag in dezelfde oplossing $17.4 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$ bedraagt. In 3.5 is beschreven hoe de capaciteit $C(0)$ van een grafietelektrode bepaald is. De ruwheidsfactor r_w verkregen uit de wisselstroommetingen is dan $C(0)/C_d$. In tabel 4.1 is de ruwheidsfactor r_w bij 25°C getabelleerd voor een grafietelektrode die resp. in totaal 0, 400 of $\pm 2000 \text{ h}$ anodisch belast is geweest.

Tabel 4.1

Totale belastingsduur in h	r_g	r_p	r_w
0	2 ± 1	30 ± 10	< 40
400	18 ± 4	290 ± 60	150 ± 10
± 2000	30 ± 5	510 ± 60	270 ± 30

Uit de tabel 4.1 blijkt dat de ruwheidsfactoren r_g , r_p en r_w in gelijke mate toenemen als functie van de totale belastingsduur.

De waarde van r_g blijkt aanzienlijk kleiner te zijn dan de beide andere ruwheidsfactoren, r_g is nl. een factor 9 en 15 kleiner dan resp. r_w en r_p .

Uit de resultaten van Berndt (34) volgt dat de oppervlakte, die met spanningspulsmetingen bepaald wordt, gelijk is aan de som van de uitwendige oppervlakte en een groot deel van de inwendige oppervlakte van een poreuze elektrode. Het inwendige oppervlak wordt gevormd door de poriën van de poreuze elektrode. Zoals uit 4.1.1 volgt, speelt het inwendige oppervlak van een poreuze elektrode ook een grote rol bij de wisselstroommetingen. Bij de bepaling van r_p en r_w leveren de poriën van een grafietelektrode dus een belangrijke bijdrage.

Bij het galvanostatisch anodisch opladen van een grafietelektrode wordt, zoals in 4.1.2 afgeleid is, tot $\epsilon = 400$ mV uitsluitend de dubbellaag opgeladen. De oppervlakte berekend uit de lading (nl. $1/7$ deel van Q_g) nodig voor het opladen van de dubbellaag van $\epsilon = -330$ mV tot 400 mV is een factor 13 groter dan de oppervlakte $A'_g = Ar_g$. Hieruit volgt dat bij het galvanostatisch opladen van een grafietelektrode slechts een gering deel van het inwendige oppervlak met zuurstof bedekt kan worden.

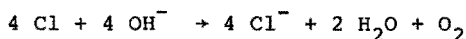
Uit het bovenstaande moet derhalve geconcludeerd worden dat bij het galvanostatisch bedekken met zuurstof een veel geringer deel van het inwendige oppervlak van een grafietelektrode van belang is dan bij de spanningspuls- en wisselstroommetingen.

4.2 Chloor in een grafietelektrode

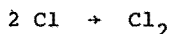
4.2.1 Vorm waarin het aanwezig is

Het chloor kan moleculair of atomair in een grafietelektrode opgenomen zijn.

Uit 3.8 blijkt duidelijk dat na uitschakeling van de stroom aan een grafietelektrode in een NaCl-oplossing met een pH van ongeveer 1.5 chloor als gas ontwijkt. Wordt een met chloor beladen grafietelektrode echter in loog gedompeld dan blijkt O_2 gevormd te worden (3.12). Deze zuurstof kan niet afkomstig zijn van moleculair chloor, immers bij het oplossen van chloor in een alkalische oplossing ontstaat bij 25 °C voornamelijk hypochloriet (46). Wel kan de zuurstof gevormd worden door de reactie van loog met atomair chloor volgens:



In zuurmilieu treedt echter een andere reactie op: er wordt vrijwel uitsluitend moleculair chloor gevormd volgens de bruto-reactie:



Uit het voorgaande moet worden geconcludeerd dat het chloor, althans gedeeltelijk, atomair in een grafietelektrode opgenomen is. Dit atomaire chloor kan zowel geadsorbeerd zijn op het oppervlak van de kristallieten van het grafiet als opgenomen tussen de hexagonale kristalvlakken van het grafiet (26). Ook Drossbach e.a. (22) hebben aangenomen dat chloor atomair in grafiet opgenomen kan worden.

4.2.2 Hoeveelheid chloor in grafiet

Nagegaan wordt welke samenhang er bestaat tussen Q_C en de hoeveelheid atomair chloor die in een grafietelektrode opgenomen is. Bovendien worden de factoren onderzocht die van invloed zijn op die hoeveelheid.

Uit fig. 3.43 blijkt dat $Q_C(0.2)$ lineair toeneemt met V_{O_2} en dus ook met de hoeveelheid atomair chloor die in een grafietelektrode opgenomen is. Voor een verouderde grafietelektrode blijkt echter de hoeveelheid chloor, zoals die berekend wordt uit $Q_C(0.2)$ een factor 15 groter te zijn dan die berekend wordt uit de gevonden

hoeveelheid zuurstof V_{O_2} ; deze factor is voor een nieuwe grafietelektrode kleiner, nl. $2^{ca. 7}$.

Tijdens kathodisch strippen is in de elektrolyt vrijwel geen chloor opgelost (3.6.1) en de oplossing in de poriën van een grafietelektrode zal dan ook vrijwel geen chloor bevatten. Dit blijkt duidelijk uit de navolgende berekening van de maximale hoeveelheid chloor die opgelost kan zijn in de elektrolyt, die zich bevindt in de poriën van een 1.5 mm dikke grafietelektrode.

De poreusheid van een verouderde grafietelektrode zal in orde van grootte gelijk zijn aan die van ongebruikt grafiet. Deze bedraagt 20% (2.1.1). Het volume van de elektrolyt in de poriën van een 1.5 mm dikke grafietelektrode bedraagt dan ongeveer 0.015 cm^3 .

Volgens Billiter (47) is de verzadigingsconcentratie van chloor in een 4 M NaCl-oplossing bij 25°C ongeveer 2 g per l. In de gebruikte elektrolyt van 4 mol NaCl en 1 mol HCl per l zal waarschijnlijk ook eenzelfde hoeveelheid chloor maximaal oplossen.

De hoeveelheid chloor die maximaal oplost in de elektrolyt in de poriën van een 1.5 mm dikke grafietelektrode kan uit bovenstaande gegevens berekend worden. Deze bedraagt 4.5×10^{-7} mol; deze hoeveelheid komt overeen met ongeveer 0.045 C.

Experimenteel is gevonden dat $Q_C(0)$ voor een verouderde 1.5 mm dikke grafietelektrode die bij 25°C belast is geweest met 30 mA/cm^2 gelijk is aan 2.2 C (fig. 3.24). De hoeveelheid chloor die maximaal in de elektrolyt in de poriën van een verouderde 1.5 mm dikke grafietelektrode op kan lossen, bedraagt dus slechts ongeveer 2% van de hoeveelheid die overeenkomt met $Q_C(0)$ bij $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$. De bijdrage tot $Q_C(0)$ is dus te verwaarlozen.

Aan een met chloor beladen grafietelektrode blijkt in alkalisch milieu zuurstof en CO_2 gevormd te worden (3.12), of ook nog chloor gevormd wordt kon echter niet aangetoond worden. Dit laatste is niet uitvoerbaar omdat bij deze experimenten de bulk en de poriën van de grafietelektrode een zekere hoeveelheid chloor bevatten die zeer moeilijk te bepalen is. Na dompelen van een met chloor beladen grafietelektrode in loog zou toch nog een zekere hoeveelheid chloor gevormd kunnen worden doordat de diffusie van loog in de poriën van het grafiet traag is. Op grond van het navolgende is

de hoeveelheid chloor die dan gevormd wordt echter gering en dus vrijwel niet van invloed op V_{O_2} .

De potentiaal van een grafietelektrode, nadat hieraan de anodische belasting gestopt is, blijkt afhankelijk te zijn van de samenstelling van de elektrolyt. Experimenteel bleek dat de potentiaal van een met chloor beladen grafietelektrode in zuur milieu langzaam afnam tot 1.30 V; dit is de reversibele potentiaal van de chloor-elektrode. Na het toevoegen van loog daalde de potentiaal snel, na een half uur was hij gedaald tot een vrijwel constante waarde van 0.3 V. Dat bij 0.3 V nog chloor gevormd wordt, is zeer onwaarschijnlijk.

Dat V_{O_2} te klein is t.o.v. $Q_C(0.2)$ zal dus voornamelijk te wijten zijn aan vorming van CO_2 (3.1.2). De afname van V_{O_2} bij een zekere $Q_C(0.2)$ als functie van de veroudering van een grafietelektrode is dan ook verklaarbaar. Immers de oxydatie van het grafiet onder CO_2 -vorming verloopt vanwege de aard van de zuurstofhuid bij een nieuwe grafietelektrode moeilijker dan bij een verouderde grafietelektrode (4.1.2). Uit bovenstaande volgt dus dat voor de totale hoeveelheid chloor die atomair in een grafietelektrode opgenomen is $Q_C(0)$ een juistere maat is dan V_{O_2} .

Uit fig. 3.22 volgt dat $Q_C(0)$ toeneemt met toenemende veroudering van een grafietelektrode. Dit is een gevolg van de toename van de ruwheid van een grafietelektrode tijdens het verouderen (4.1.3) waardoor meer kristallieten van het grafiet bereikbaar worden. Ook blijkt $Q_C(0)$ lineair te stijgen met toenemende dikte van een grafietelektrode (fig. 3.28). Uit deze figuur volgt bovendien dat een zeer groot deel van $Q_C(0)$, nl. 1.5 C/cm^2 , zich bevindt in een oppervlakkige laag met een dikte veel kleiner dan 0.75 mm.

Tijdens de elektrolyse stijgt de potentiaal van een grafietelektrode met toenemende stroomdichtheid of afnemende temperatuur. Dat $Q_C(0)$ groter wordt bij stijgende stroomdichtheid (fig. 3.23, 3.24, 3.25) of dalende temperatuur (fig. 3.26 en 3.27) kan, zoals in 3.5.4 is geschied, geheel verklaard worden door veranderingen van de potentiaal, deze stijgt met toenemende stroomdichtheid of afnemende temperatuur.

4.3 Opname en afgifte van chloor door een grafietelektrode

4.3.1 Theorie van het diffusieproces

Het grafiet, dat als elektrodemateriaal gebruikt is, bestaat uit een conglomeraat van willekeurig georiënteerde kristallieten met een diameter van ca 15×10^{-7} cm (49). De kristallieten bestaan uit kristallen grafiet, die, zoals bekend, zijn opgebouwd uit evenwijdige vlakken, waarin de koolstofatomen in een hexagonaal netwerk zijn geplaatst.

Bestaat een grafietelektrode uit grafiet waarvan alle koolstoflagen evenwijdig lopen en staan deze lagen loodrecht op het geometrisch oppervlak van de elektrode dan noemden we deze een ideale grafietelektrode. In fig. 4.4 zijn een aantal koolstoflagen van een ideale grafietelektrode schematisch weergegeven.

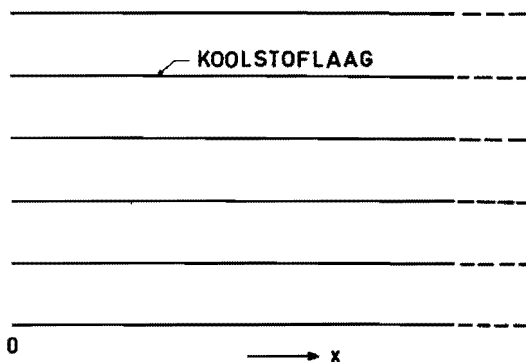


fig. 4.4 Model van ideale grafietelektrode.

Als gedurende een zekere tijd chloor aan een grafietelektrode gevormd is, dan bevat deze, zoals in 4.2 geconcludeerd is, een zekere hoeveelheid atomair chloor. Het transport van het atomaire chloor in het grafiet kan vanzelfsprekend slechts geschieden door diffusie.

Voor een ideale grafietelektrode geldt dat:

- de diffusie van het atomaire chloor slechts in de x-richting plaats heeft;

- indien de opgenomen hoeveelheid chloor constant is, de concentratie van het atomaire chloor in het met chloor beladen grafiet onafhankelijk is van de indringdiepte.

Voor een ideale grafietelektrode die al of niet met chloor beladen is, wordt nagegaan hoe de hoeveelheid chloor die afgestaan wordt, afhangt van de kathodische striptijd en van de nagastijd.

De behandeling van dit diffusieprobleem is analoog aan die door Delahay (50) toegepast is. Voor de eendimensionale diffusie van het atomaire chloor in een ideale grafietelektrode geldt de tweede wet van Fick:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.11)$$

Om het oplossen van deze vergelijking te vergemakkelijken wordt in navolging van Delahay (50) aangenomen dat de indringdiepte zo groot is, dat deze bij de mathematische uitwerking als oneindig beschouwd kan worden. Bovendien wordt verondersteld dat de diffusiecoëfficiënt D onafhankelijk is van de concentratie van het atomaire chloor in het grafiet.

De hoeveelheid atomaire chloor, die per s en per cm^2 door een ideale grafietelektrode afgestaan wordt, dit is de flux $\phi_{\text{Cl}}(0,t) = \frac{dn_{\text{Cl}}}{dt}$, is gelijk aan :

$$\phi_{\text{Cl}}(0,t) = D \left(\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.12)$$

Allereerst wordt de diffusievergelijking (4.11) opgelost voor het geval het atomaire chloor uit een met chloor beladen ideale grafietelektrode diffundeert, indien bij $t > 0$ $c(0,t) = 0$.

Noemt men de aanvangsconcentratie $c(x,0) = c_0$ en bedenkt dat de chloorconcentratie niet varieert met de indringdiepte, dus $c(x,t) = c_0$ voor $x \rightarrow \infty$ dan volgt:

$$\phi_{\text{Cl}}(0,t) = c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (4.13)$$

trode wordt gestript door een potentiaal aan te leggen waarbij $c(0,t) = 0$. De kathodische grensstroomdichtheid is dan

$$j_{Cg} = F\phi_{Cl}(0,t) = Fc_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} = \frac{dQ_C}{dt} \quad (4.14)$$

De lading Q_C die voor de reductie van het chloor per cm^2 aan een met chloor beladen ideale grafietelektrode nodig is, volgt uit integratie van verg. 4.14 tussen de grenzen 0 en t:

$$Q_C = 2Fc_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (4.15)$$

In verg. 4.15 is het verband tussen Q_C en t gegeven; Q_C kan echter ook als functie van de kathodische grensstroomdichtheid j_{Cg} gegeven worden. Uit de verg. 4.14 en 4.15 volgt dan de lading per cm^2 die tot een bepaalde grensstroomdichtheid j_{Cg} nodig is voor de reductie van chloor:

$$Q_C(j_{Cg}) = \frac{2F^2 c_0^2 D}{\pi j_{Cg}} \quad (4.16)$$

Uit deze vergelijking blijkt dat $Q_C(j_{Cg})$ omgekeerd evenredig is met j_{Cg} . Deze betrekking zal in 4.3.2 gebruikt worden.

Indien tijdens het nagassen $c(0,t)$ verwaarloosbaar klein is, dan is de nagassnelheid evenredig met $c_0(D/\pi t)^{\frac{1}{2}}$. Deze relatie zal in 4.6.2 toegepast worden.

Indien tijdens het nagassen de vorming van moleculair chloor niet zo snel is dat de concentratie van het atomair chloor aan het oppervlak - $c(0,t)$ - niet = 0 gesteld kan worden, dan wordt deze reactie medebepalend voor de hoeveelheid atomair chloor die per tijdseenheid uit deze ideale grafietelektrode diffundeert.

Verondersteld wordt dat de snelheid van de aan het grensvlak optredende reactie evenredig is met $c(0,t) - c(0,\infty)$. Dan geldt:

$$\frac{dn_{Cl_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{Cl}}{dt} = -\frac{k^*}{2} \{c(0,t) - c(0,\infty)\} \quad (4.17)$$

zodat:

$$D \left(\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k^* \{c(0,t) - c(0,\infty)\} \quad (4.18)$$

Bovendien is $c(0,t) = c_0$ voor $t = 0$.

De oplossing van de tweede wet van Fick (verg. 4.11) met deze grensvoorwaarden luidt volgens Carslaw en Jaeger (51):

$$\frac{c(0,t) - c(0,\infty)}{c_0 - c(0,\infty)} = \exp\left(\frac{k^{*2} t}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{k^* t^{1/2}}{D^{1/2}}\right) \quad (4.19)$$

In fig. 4.5 is de berekende waarde (51,52) van $\log \frac{c(0,t) - c(0,\infty)}{c_0 - c(0,\infty)}$ grafisch uitgezet tegen $\log \frac{k^{*2} t}{D}$ voor $\frac{k^{*2} t}{D}$ van 0,1 tot 10, aangezien slechts dit gebied van belang blijkt te zijn (4.6.2).

Voor $\frac{k^{*2} t}{D} = 0$ is $\frac{c(0,t) - c(0,\infty)}{c_0 - c(0,\infty)}$ gelijk aan 1.

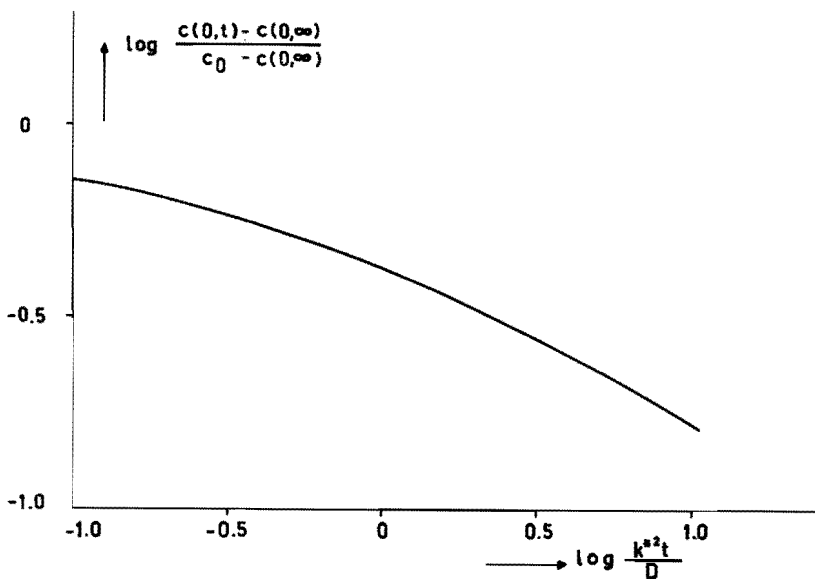


fig. 4.5 $\log \frac{c(0,t) - c(0,\infty)}{c_0 - c(0,\infty)}$ tegen $\log \frac{k^{*2} t}{D}$ voor de diffusie van

atomair chloor uit een met chloor beladen ideale grafiet-elektrode indien $\phi_{Cl}(0,t) = k^* \{c(0,t) - c(0,\infty)\}$.

Is $\frac{k^* t}{D} > 10$ dan is de helling van de $\log \frac{c(0,t) - c(0,\infty)}{c_0 - c(0,\infty)} - \log \frac{k^* t}{D}$ - curve vrijwel gelijk aan -0.5 .

Indien de nagasontwikkelingssnelheid v evenredig is met $c(0,t) - c(0,\infty)$ dan volgt uit verg. 4.19 ook de samenhang tussen de nagasontwikkelingssnelheid en de nagastijd. Het bovenstaande zal bij de bespreking van de resultaten van de nagasmetingen in 4.6.2 gebruikt worden.

4.3.2 Concentratieverloop in een grafietelektrode

Voor een ideale grafietelektrode, weergegeven in fig. 4.4, is in 4.3.1 de diffusievergelijking 4.11 opgelost met een aantal grenscondities. Hieruit werd afgeleid dat indien tijdens kathodisch strippen van een met chloor beladen ideale grafietelektrode waarbij $c(0,t) = 0$, er een lineair verband moet bestaan tussen j_{Cg}^{-1} en $t^{\frac{1}{2}}$ (verg. 4.14).

Nu is experimenteel gebleken dat de reciproke van de kathodische grensstromdichtheid J_{Cg} voor een met chloor beladen verouderde 60 mm dikke grafietelektrode inderdaad gedurende de eerste 70 s lineair met de wortel uit de striptijd stijgt (fig. 3.31).

De bovengenoemde resultaten komen overeen met die van de theoretische beschouwing indien de elektrolyse-oppervlakte tijdens het strippen constant is. Blijkbaar gedraagt een gebruikte grafietelektrode zich dus bij kathodisch strippen als een ideale grafietelektrode, waarbij de concentratie van het atomaire chloor tot een zekere indringdiepte constant is. Dit ondanks de omstandigheid dat de macroscopische structuur van het grafiet dat als elektrodemateriaal diende, sterk afwijkt van die van het ideale grafiet. Het gebruikte grafiet heeft immers een poreusheid van 20% (2.1) en bestaat uit een groot aantal willekeurig georiënteerde kristallieten.

Eveneens een experimenteel gegeven is dat, nadat een met chloor beladen grafietelektrode gedurende een bepaalde tijd kathodisch gestript is, de helling van de $J_{Cg}^{-1} - t^{\frac{1}{2}}$ - curve steeds meer toeneemt (fig. 3.31). Dit kan aan de hand van het model van een ideale grafietelektrode kwalitatief verklaard worden door te veronderstellen dat:

- tot een zekere indringdiepte x'_g de concentratie van het chloor constant is en bij $x > x'_g$ geen chloor meer aanwezig is; dit verloop van de concentratie met de indringdiepte x is door curve a in fig. 4.6 gegeven;

ofwel dat

- tot een zekere indringdiepte x'_g de concentratie van het chloor constant is en bij $x > x'_g$ de concentratie van het chloor bij benadering lineair afneemt met de indringdiepte x , curve b in fig. 4.6.

Opgemerkt zij overigens dat dit sterk geschematiseerde voorstellingen zijn.

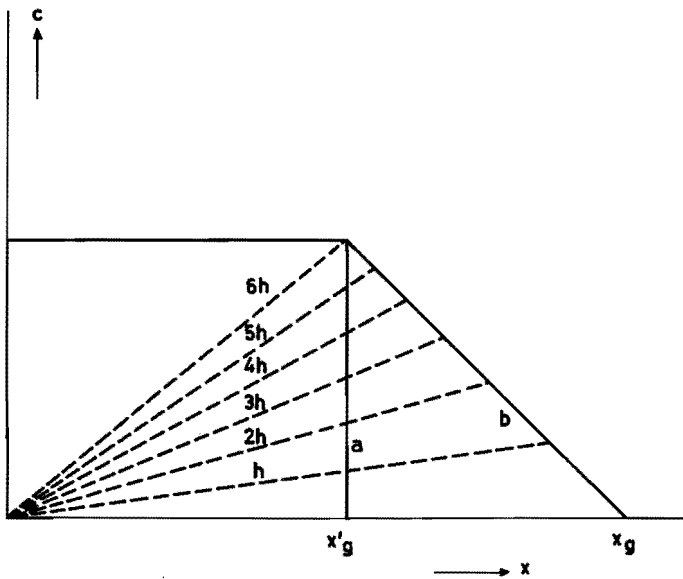


fig. 4.6 Concentratieverloop van atomair chloor als functie van de indringdiepte voor een met chloor beladen ideale grafietelektrode.

Indien tijdens kathodisch strippen van een met chloor beladen ideale grafietelektrode $c(0,t) = 0$ en de concentratiegradient bij benadering lineair is, dan is het verloop van de concentratie van het chloor bij stroomdichtheid $h, 2h, \dots, 6h$ als functie van de indringdiepte x gegeven door gestippelde lijnen in fig. 4.6.

De oppervlakte van de driehoek tussen twee opeenvolgende gestipelde lijnen die behoren bij Nh en $(N+1)h$ en de lijn a of b, is een maat voor

$$Q_C(Nh) - Q_C\{(N+1)h\}$$

waarin N een natuurlijk getal is. Uit fig. 4.6 blijkt duidelijk dat, indien het verloop van de chloorconcentratie in een met chloor beladen grafietelektrode door curve a gegeven wordt, $Q_C(Nh) - Q_C\{(n+1)h\}$ voor $j_{Cg} < 6h$ onafhankelijk is van N . Voor $j_{Cg} > 6h$ gedraagt een elektrode met een concentratieverloop volgens curve a zich echter als een ideale grafietelektrode. Bij $j_{Cg} > 6h$ geldt dus:

$$Q_C(Nh) - Q_C\{(N+1)h\} = \frac{2F^2 C_0^2 D}{\pi N(N+1)h} \quad (4.20)$$

Doch nu blijkt (3.6.1) dat bij $J_{Cg} < 0.7 \text{ mA/cm}^2$ $Q_C(0.1N) - Q_C\{0.1(N+1)\}$ daarentegen toeneemt met kleiner wordende kathodische stroomdichtheid en dat $[Q_C(0.1N) - Q_C\{0.1(N+1)\}]^{-1}$ niet lineair toeneemt met $N(N+1)$. Deze resultaten zijn dus in tegenspraak met de conclusies die op grond van curve a te trekken zijn.

Wél kunnen de bovengenoemde resultaten verklaard worden met behulp van curve b. Uit het verloop van curve b volgt dat $Q_C(Nh) - Q_C\{(N+1)h\}$ toeneemt met kleiner wordende Nh ; deze toename wordt geheel bepaald door het verloop van curve b. Uit bovenstaande moet derhalve geconcludeerd worden dat een met chloor beladen grafietelektrode zich gedraagt als een chloor bevattende ideale grafietelektrode waarvan het verloop van de chloorconcentratie door curve b van fig. 4.6 wordt weergegeven.

Een met chloor beladen grafietelektrode bevat atomair chloor (4.2.1). Bevindt het atomaire chloor zich nu uitsluitend op het oppervlak van de kristallieten van het grafiet of is ook atomair chloor opgenomen tussen de koolstoflagen van het grafiet?

De hoeveelheid chloor die door een gedurende ± 2000 h verouderde 1.5 mm dikke grafietelektrode bij 25°C en $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ opgenomen is, komt overeen met een lading van 2.2 C/cm^2 geometrisch oppervlak (fig. 3.24); de hieruit berekende hoeveelheid chloor is gelijk aan 2.2×10^{-5} mol chlooratomen per cm^2 geometrisch oppervlak.

Uit de diameter van een chlooratom, nl. 1.98×10^{-8} cm (53), en uit de lading van een elektron kan berekend worden dat voor de vorming van een aaneengesloten mono-atomaire chloorlaag een lading van 0.47 mC/cm^2 reëel oppervlak nodig is. Hieruit is gemakkelijk te berekenen dat 2.2×10^{-5} mol chlooratomen een oppervlak bezetten van 4500 cm^2 . In 4.5.5.1.2 is geconcludeerd dat de bedekkingsgraad van het grafietoppervlak met atomair chloor bij $\epsilon \gg \epsilon_r^*$, dus ook bij $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$, gelijk is aan 0.5. Uit het voorgaande volgt dus dat voor de 2.2×10^{-5} mol chlooratomen een oppervlak nodig is van ongeveer 9000 cm^2 .

Bij het verouderen van een grafietelektrode vindt vergroting van de poriën plaats door oxydatie van het grafiet (4.1.3). Deze oxydatie treedt vooral in een oppervlakkige laag op (11). Aangezien de dikte van een 1.5 mm dikke grafietelektrode nogal klein is, mag wel aangenomen worden dat bij het verouderen oxydatie in vrijwel het gehele blokje grafiet van 0.075 cm^3 van een 1.5 mm dikke grafietelektrode heeft plaatsgehad.

Daarbij bleek de oppervlakte, bepaald door B.E.T. - analyse van stikstof adsorptie - en desorptie - isothermen, toe te nemen van $0.47 - 0.87 \text{ m}^2/\text{g}$ tot ongeveer $2 \text{ m}^2/\text{g}$ grafiet (49).

Gesteld kan worden dat de B.E.T.-oppervlakte vrijwel overeenkomt met de oppervlakte van de kristallieten die bereikbaar zijn voor het atomaire chloor. Uit het soortelijk gewicht van het gebruikte grafiet (2.1.1), het volume van het grafietblokje en de B.E.T.-oppervlakte per g grafiet is te berekenen dat voor een verouderde 1.5 mm dikke grafietelektrode de oppervlakte van de kristallieten die voor het atomaire chloor bereikbaar zijn ongeveer 2500 cm^2 bedraagt.

Hieruit en uit de oppervlakte die nodig is voor 2.2×10^{-5} mol chlooratomen volgt dat ongeveer 28% van de totale hoeveelheid chloor die in een verouderde 1.5 mm dikke grafietelektrode opgenomen is, geadsorbeerd is op het oppervlak van de kristallieten. De rest, nl. 72%, moet dan opgenomen zijn tussen de hexagonale koolstoflagen van het grafiet. Dit is in overeenstemming met de vaststelling door Seidel en Juza (26) dat chloor atomair tussen de hexagonale koolstoflagen van het grafiet opgenomen kan worden.

Tijdens het kathodisch strippen zou het verband tussen J_{Cg}^{-1} en $t_C^{\frac{1}{2}}$ bepaald kunnen worden door de diffusie van het atomaire chloor δf

langs het oppervlak van de kristallieten of tussen de hexagonale koolstoflagen van het grafiet of door beide.

Uit het feit dat het verband tussen J_{Cg}^{-1} en $t_C^{\frac{1}{2}}$ lineair is gedurende de eerste 70 s van het strippen van een met chloor beladen verouderde 60 mm dikke grafietelektrode (fig. 3.31) volgt dat het verband tussen J_{Cg} en t_C bepaald wordt door de diffusie van het atomaire chloor langs één weg. Bovendien blijkt de helling van de $J_{Cg}^{-1} - t_C^{\frac{1}{2}}$ - curve voor de verouderde 3.0 mm dikke grafietelektrode bij $t_n = 16$ s plotseling sterk toe te nemen. Dit is een aanwijzing dat het diffusieproces bij $t_n < 16$ s een ander is dan bij $t_n > 16$ s. Tussen dit buigpunt en de hoeveelheid atomair chloor die op het oppervlak van de kristallieten geadsorbeerd is, blijkt, zoals in 4.3.3 geconcludeerd is, een verband te bestaan.

Aangenomen mag worden dat de diffusiecoëfficiënt van een Cl-atoom op het oppervlak van een kristalliet aanzienlijk groter is dan die van een Cl-atoom tussen de evenwijdige hexagonale koolstoflagen van het grafiet. Tijdens het kathodisch strippen zal dan eerst het chloor dat zich op het oppervlak van de kristallieten bevond naar het uitwendig oppervlak diffunderen en vervolgens gereduceerd worden en daarna het chloor dat tussen de hexagonale koolstofvlakken van het grafiet opgenomen was.

Zoals reeds in deze paragraaf geconcludeerd is, gedraagt een met chloor beladen grafietelektrode zich bij het strippen analogoos aan een met chloor beladen ideale grafietelektrode waarvan het verloop van de chloorconcentratie door curve b van fig. 4.6 wordt weergegeven. Boven een zekere indringdiepte zal het aantal kristallieten dat bereikbaar is voor het atomaire chloor afnemen met toenemende indringdiepte. Aangezien het chloor nu op twee verschillende wijzen in het grafiet opgenomen is, is het voor de hand liggend om aan te nemen dat het verloop van de concentratie van het atomair chloor zowel op het oppervlak van de kristallieten als tussen de hexagonale koolstoflagen van het grafiet weergegeven kan worden door curve b van fig. 4.6.

Voor een grafietelektrode met een zekere ruwheid zal het aantal kristallieten dat voor het atomaire chloor bereikbaar is, constant zijn zodat dan de concentratie van het chloor $c(x,0)$ evenredig is met de hoeveelheid atomair chloor in het grafiet. Nu is $Q_C(0)$ evenredig met de totale hoeveelheid chloor, die atomair in een gra-

fietelektrode opgenomen is (4.2.2) zodat $c(x,0)$ evenredig is met $Q_C(0)$. De juistheid hiervan wordt ondersteund door het navolgende.

Experimenteel blijkt dat voor verouderde grafietelektroden het verloop van de $\log J_A - \log P^{-1}$ - curve (fig. 3.32) analoog is aan dat van de $\log J_A - \log Q_C(0)$ - curven (fig. 3.23, 3.24, 3.25). Nu is P gedefinieerd als $d J_{Cg}^{-1} / d t_C^{\frac{1}{2}}$ en uit 4.3.1 volgt dan dat P^{-1} evenredig is met $c(x,0)$. Uit het analoge verloop van beide curven moet dan geconcludeerd worden dat $Q_C(0)$ evenredig is met $c(x,0)$.

Deze evenredigheid wordt gebruikt bij de berekening van de diffusiecoëfficiënt (4.3.3) en bij de vaststelling van het reactiemechanisme van de chloorvorming aan een grafietelektrode tijdens de elektrolyse (4.5.4).

4.3.3 Diffusiecoëfficiënt en activeringsenergie van de diffusie van chloor in grafiet

Uit de experimentele resultaten van 3.7 en met behulp van vergelijkingen die in 4.3.1 afgeleid zijn, zijn de diffusiecoëfficiënt en de activeringsenergie daarvan te berekenen.

In 4.3.1 is afgeleid dat tijdens kathodisch strippen van een met chloor beladen ideale grafietelektrode het verband tussen de grensstromdichtheid en de tijd gegeven is door verg. 4.14:

$$j_{Cg} = Fc_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

Dit verband geldt inderdaad, zoals uit fig. 3.31 blijkt, gedurende de eerste 70 s strippen van een met chloor beladen verouderde 60 mm dikke grafietelektrode. Nu is de geometrische stroomdichtheid J_C gedeeld door de ruwheidsfactor r gelijk aan de reële stroomdichtheid j_C , zodat:

$$J_{Cg} = r F c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (4.21)$$

Aangenomen wordt dat de ruwheidsfactor r onafhankelijk doch c_0 en D wel afhankelijk zijn van de temperatuur.

Algemeen geldt dat:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_{A,D}}{RT}\right) \quad (4.22)$$

Voor de helling P van de $J_{Cg}^{-1} - t_C^{\frac{1}{2}}$ - curve is af te leiden dat:

$$P = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{rFc_0D_0^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{E_{A,D}}{2RT}\right) \quad (4.23)$$

Zoals in 4.3.2 vermeld is, is de concentratie van het chloor $c(x,0)$ in een met chloor beladen grafietelektrode evenredig met $Q_C(0)$. Aangenomen mag wel worden dat de oppervlakte van de kristallieten en de ruimte tussen de hexagonale koolstoflagen van het grafiet die toegankelijk zijn voor het atomaire chloor in het temperatuurtraject van 10 - 40 °C onafhankelijk van de temperatuur zijn. Derhalve is het zeer aannemelijk dat ook de evenredigheidsfactor tussen $Q_C(0)$ en c_0 - dit is $c(x,0)$ bij $x \leq x_g'$ - onafhankelijk is van de temperatuur.

Als aftelpunt wordt $T = 298$ °K gekozen. Uit verg. 4.23 volgt na substitutie van c_0 door $Q_C(0)$:

$$\log \frac{P(T)Q_C(0,T)}{P(298)Q_C(0,298)} = 0,43 \frac{E_{A,D}}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (4.24)$$

In fig. 4.7 is deze samenhang (verg. 4.24) bij $J_A = 33$ mA/cm² uitgezet voor een verouderde 60 mm dikke grafietelektrode.

De gebruikte waarden van $P(T)$ zijn verkregen uit fig. 3.33 en voor $Q_C(0,T)$ zijn gebruikt de in fig. 3.26 weergegeven resultaten voor de 3.0 mm dikke grafietelektrode. Ook werd de helling van het in fig. 4.7 weergegeven verband bepaald met de waarden van $Q_C(0,T)$ die voor de andere grafietelektroden in fig. 3.27 gegeven zijn. De hieruit berekende activeringsenergie van het diffusieproces is 4.5 ± 1 kcal/mol chlooratomen.

In de literatuur zijn geen gegevens over de diffusie van chloor in grafiet te vinden. Wèl van broom. De activeringsenergie van de diffusie van broom in een lamellaire verbinding van grafiet en broom met een broom/koolstof atoomverhouding van 0.49 tot 0.108 bedraagt volgens Aronson (54) 11 - 14 kcal/mol.

Hooley (56) heeft de snelheid waarmee broom bij -12-20 °C door grafiet opgenomen wordt bepaald. Uit de samenhang tussen de aanvangs-snelheid van de opname van broom en de temperatuur heeft hij een activeringsenergie van 2.4 kcal/mol broom verkregen.

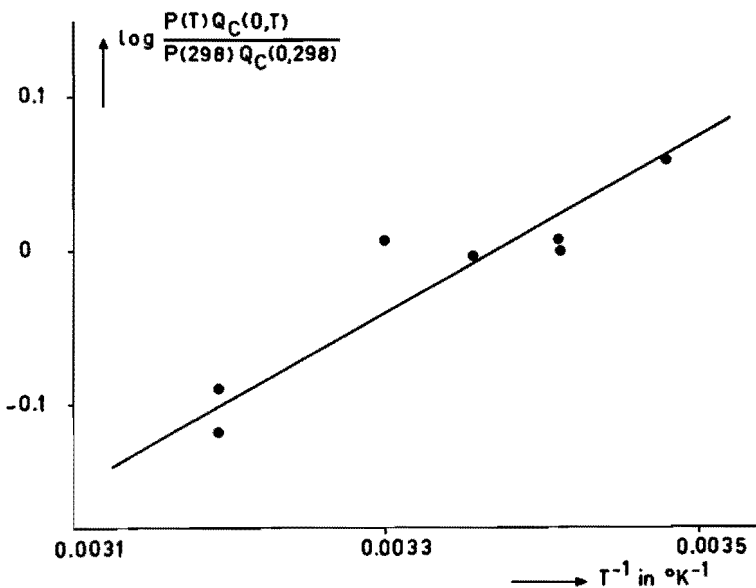


fig. 4.7 $\log \frac{P(T)Q_C(0,T)}{P(298)Q_C(0,298)}$ tegen T^{-1} voor een verouderde 6.0 mm dikke grafietelektrode die met $J_A = 33 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest.
Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

Over het algemeen is de activeringsenergie voor de diffusie op de grens van de kristallieten aanzienlijk lager dan voor de diffusie in het rooster (55). De gevonden grootte van de activeringsenergie van de diffusie van chloor in grafiet bevestigt de juistheid van de in 4.3.2 gemaakte veronderstelling, dat tijdens het kathodisch strippen eerst het chloor dat zich op het oppervlak van de kristallieten bevond, gereduceerd wordt. De berekende activeringsenergie van 4.5 ± 1 kcal/mol chloor geldt dus voor de diffusie van het atomaire chloor op het oppervlak van de kristallieten van het grafiet.

Na de activeringsenergie berekend te hebben, wordt in onderstaande beschouwing de diffusiecoëfficiënt verkregen. Zoals in 4.3.2 geconcludeerd is, wordt bij het kathodisch strippen van een verouderde 3.0 mm dikke grafietelektrode tot $t_C = 16$ s vrijwel uit-

sluitend chloor gereduceerd dat zich op het oppervlak van de kristallieten bevond. De rest van het chloor dat zich eventueel nog op het oppervlak van de kristallieten bevond, wordt in onderstaande verwaarloosd.

Voor een met chloor beladen 3.0 mm dikke verouderde grafietelektrode is de helling P van de $J_{Cg}^{-1} - t_C^{\frac{1}{2}}$ - curve tot $t_C = 16$ s gelijk aan die voor een met chloor beladen verouderde 60 mm dikke grafietelektrode tot $t_C = 70$ s (fig. 3.31). Uit de definitie van P volgt dat de lading die per cm^2 geometrisch oppervlak voor het strippen tot t_C nodig is, gelijk is aan $2P^{-1}t_C^{\frac{1}{2}}$. Voor een bij $J_A = 10$ mA/cm² en 25 °C met chloor beladen verouderde 3.0 mm dikke grafietelektrode is uit $P(298) = 0.0085$ cm²/mA s^{1/2} (fig. 3.31) te berekenen dat bij strippen in de eerste 16 s een lading van 0.94C/cm² nodig is. Voor de reductie van het chloor dat zich bevindt op het oppervlak van de kristallieten van een verouderde 3.0 mm grafietelektrode die bij 25 °C met $J_A = 10$ mA/cm² belast is geweest, is dus 0.94C/cm² nodig. Dit is ongeveer 45% van $Q_C(0)$ (fig. 3.24). Ongeveer 45% van het chloor bevindt zich dus in dit geval op het oppervlak van de kristallieten van een verouderde 3.0 mm dikke grafietelektrode. Dit resultaat is in redelijke overeenstemming met hetgeen in 4.3.2 op een geheel andere wijze verkregen is, waar gevonden is dat ongeveer 28% van de totale hoeveelheid chloor, die in een verouderde 1.5 mm dikke grafietelektrode opgenomen is, geadsorbeerd is op het oppervlak van de kristallieten.

De hoeveelheid chloor die per cm³ grafiet op het oppervlak van de kristallieten van een verouderde 3.0 mm dikke grafietelektrode aanwezig is (C'_0), komt overeen met 6.3 C.

Voor de berekening van D is bovendien nog de kennis van de elektrolyse-oppervlakte noodzakelijk. Is de elektrolyse-oppervlakte tijdens kathodisch strippen gelijk aan die tijdens de anodische chloorvorming dan is, zoals in 4.5.5.1.3 toegelicht zal worden, de ruwheidsfactor $r_g = 30$ (tabel 4.1).

Na invullen van $r_g = 30$, $FC'_0 = 6.3$ C/cm³ en $P(298) = 0.0085$ cm²/mA s^{1/2} in verg. 4.23 berekenen we dat $D(298) = 1.2 \times 10^{-6}$ cm²/s. In rekening brengend de gevonden activeringsenergie $E_{A,D} = 4.5$ kcal/mol chlooratomen volgt dan voor $D_0 = 2.4 \times 10^{-3}$ cm²/s.

De diffusiecoëfficiënt $D(T)$ van het atomaire chloor dat zich op het 111

oppervlak van de kristallieten van het grafiet bevindt, wordt dan gegeven door:

$$D(T) = 2.4 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{4500}{RT}\right) \text{cm}^2/\text{s}$$

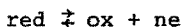
In de literatuur zijn geen gegevens over de diffusie van atomair chloor op het oppervlak van de grafietkristallieten bekend. De boven berekende activeringsenergie en diffusiecoëfficiënt blijken in orde van grootte redelijk overeen te komen met de resultaten van de diffusie van waterstof in metalen b.v. Pd en Cu en van gassen in vloeistoffen (48).

4.4 Elektrodereactie

4.4.1 Verband tussen stroomdichtheid en overspanning

De publicaties over het verband tussen stroomdichtheid j en overspanning η kunnen als volgt worden samengevat (57,58).

Een elektrodereactie kan beschreven worden door:



Het transport van elektronen kan over de fasegrens van elektrode en van elektrolyt in beide richtingen plaatsvinden, waarmee een anodische (j_a) resp. kathodische deelstroom (j_c) correleert. In evenwichtstoestand is $j_a = |j_c| = j_0$; j_0 wordt de uitwisselingsstroomdichtheid genoemd. De resulterende stroomdichtheid j die bij stroomdoorgang gemeten wordt is:

$$j = j_a - |j_c| \quad (4.25)$$

De reactiesnelheid van de anodische reactie is evenredig met de activiteit van red en van de kathodische reactie met de activiteit van ox aan het oppervlak van de elektrode. Indien de invloed van de lading van deze ionen buiten beschouwing wordt gelaten is volgens de wet van Arrhenius:

$$- \frac{dn_{\text{red}}}{dt} = k_a^0 [\text{red}] \exp\left(-\frac{\Delta G_a^0}{RT}\right) \quad (4.26)$$

en

$$-\frac{dn_{\text{ox}}}{dt} = k_c^0 [\text{ox}] \exp\left(-\frac{\Delta G_c^0}{RT}\right) \quad (4.27)$$

waarin ΔG_a^0 en ΔG_c^0 de vrije enthalpie is van resp. de anodische en kathodische reactie. In fig. 4.8 is dit schematisch weergegeven.

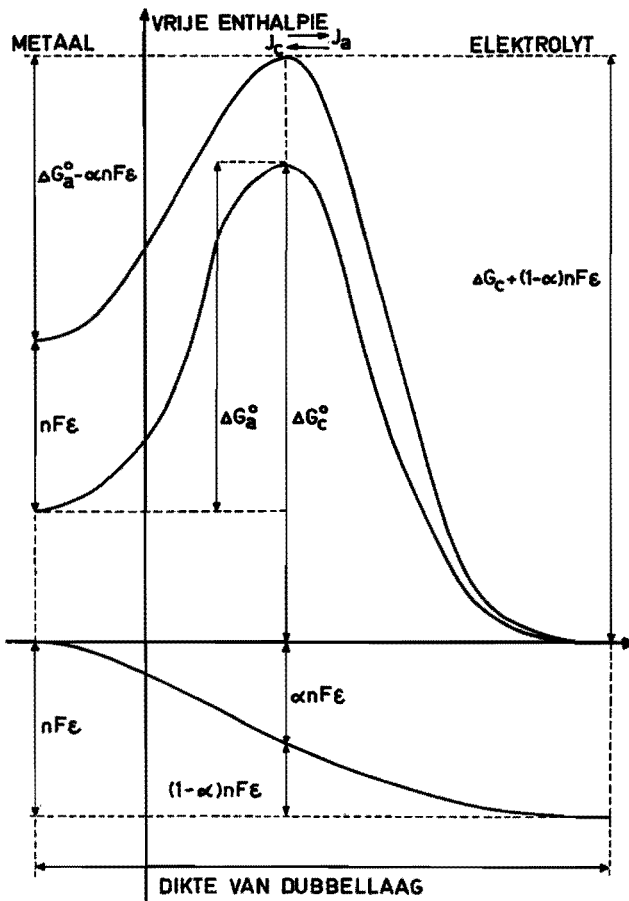


fig. 4.8 Vrije enthalpie van de componenten van een elektrodereactie in de dubbellaag van Helmholtz.

Wordt de invloed van de lading wel in rekening gebracht dan zal het potentiaalverschil ϵ tussen elektrode en elektrolyt de reactie in een richting bevorderen en in de andere tegenwerken. De hoogte van de vrije energieberg wordt, zoals ook uit fig. 4.8 blijkt, beïnvloed door de potentiaal ϵ .

De anodische en kathodische deelstroom zijn dan gelijk aan resp.:

$$j_a = nFk_a^0[\text{red}] \exp\left(-\frac{\Delta G_a^0 - \alpha nF\epsilon}{RT}\right) \quad (4.28)$$

en

$$j_c = nFk_c^0[\text{ox}] \exp\left(-\frac{\Delta G_c^0 + (1 - \alpha)nF\epsilon}{RT}\right) \quad (4.29)$$

Aangezien het absolute potentiaalverschil ϵ niet gemeten kan worden (59), wordt in het navolgende als aftelniveau de evenwichtspotentiaal ϵ_r gekozen. Uit de verg. 4.25, 4.28 en 4.29 volgt dat bij de evenwichtspotentiaal:

$$\begin{aligned} j_0 &= nFk_a^0[\text{red}]_r \exp\left(-\frac{\Delta G_a^0 - \alpha nF\epsilon_r}{RT}\right) = \\ &= nFk_c^0[\text{ox}]_r \exp\left(-\frac{\Delta G_c^0 + (1 - \alpha)nF\epsilon_r}{RT}\right) \end{aligned} \quad (4.30)$$

waarin $[\text{red}]_r$ en $[\text{ox}]_r$ is de activiteit van red resp. ox-component aan het elektrode-oppervlak bij de evenwichtspotentiaal.

De overspanning η wordt gedefinieerd door $\eta = \epsilon - \epsilon_r$, door combinatie van 4.28, 4.29 en 4.30 wordt de resulterende stroomdichtheid verkregen:

$$j = j_0 \left[\frac{[\text{red}]}{[\text{red}]_r} \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) - \frac{[\text{ox}]}{[\text{ox}]_r} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (4.31)$$

Verg. 4.31 geeft dus het verband tussen j en η , zoals dat in de literatuur wordt gegeven (58). Deze vergelijking dient als basis voor de kinetische bespreking van de chloorvorming.

4.4.2 Activeringsenergie

Bij de afleiding van een vergelijking, waarmee de activeringsenergie van een elektrodereactie berekend kan worden, is in de literatuur (57, 60 en 61) steeds verondersteld dat $[\text{ox}]_r$ en $[\text{red}]_r$ onafhankelijk zijn van de temperatuur. Deze veronderstelling is in het navolgende niet gemaakt.

In logarithmische vorm luidt verg. 4.30:

$$\begin{aligned} \ln j_0 &= \ln nFk_a^O + \ln[\text{red}]_r - \frac{(\Delta G_a^O - \alpha nF\epsilon_r)}{RT} = \\ &= \ln nFk_c^O + \ln[\text{ox}]_r - \frac{(\Delta G_c^O + (1 - \alpha)nF\epsilon_r)}{RT} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Analoog aan de definitie van de activeringsenergie die door Lange en Göhr gegeven is (62), wordt gesteld dat:

$$\Delta G_a^O - \alpha nF\epsilon_r = E_{A,a,r} \quad (4.33)$$

en

$$\Delta G_c^O + (1 - \alpha)nF\epsilon_r = E_{A,c,r} \quad (4.34)$$

De symbolen $E_{A,a,r}$ en $E_{A,c,r}$ geven de activeringsenergie aan van resp. anodische en kathodische elektrodereactie bij de reversibele potentiaal ϵ_r .

Invullen van de verg. 4.33 en 4.34 in verg. 4.32 levert:

$$\begin{aligned} \ln j_0 &= \ln nFk_a^O + \ln[\text{red}]_r - \frac{E_{A,a,r}}{RT} = \\ &= \ln nFk_c^O + \ln[\text{ox}]_r - \frac{E_{A,c,r}}{RT} \end{aligned} \quad (4.35)$$

Zijn $[\text{red}]_r$ en $[\text{ox}]_r$, zoals Kortüm (57) heeft aangenomen, onafhankelijk van de temperatuur, dan volgt uit verg. 4.35 dat:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial T^{-1}} = - \frac{E_{A,a,r}}{R} = - \frac{E_{A,c,r}}{R} = - \frac{E_{A,r}}{R} \quad (4.36)$$

Verg. 4.36 is in de literatuur (57) en (63) steeds gebruikt om uit het experimenteel bepaalde verband tussen $\ln j_0$ en T^{-1} de activeringsenergie $E_{A,r}$ van een elektrodereactie bij de reversibele potentiaal ϵ_r te berekenen.

Agar (61) heeft de activeringsenergie bij constante overspanning gedefinieerd door:

$$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial T^{-1}} \right)_\eta = - \frac{E_{A,\eta}}{R} \quad (4.37)$$

waarin $E_{A,\eta} = E_{A,r} - \alpha n F \eta$, indien de doorgangsfactor α beschouwd is als een van de temperatuur onafhankelijke constante. Dit is in overeenstemming met Bockris (60) en Agar (61).

Volgens Agar (61) en Bockris (60) kan de activeringsenergie $E_{A,r}$ van een elektrodereactie dus ook bepaald worden door meting van de stroomdichtheid als functie van de temperatuur bij constante overspanning ofwel door bepaling van de verandering van de overspanning met de temperatuur bij constante stroomdichtheid. De eventuele variaties van de activiteiten van de aan de elektrodereactie deelnemende componenten met de temperatuur heeft Agar bij het definiëren van $E_{A,\eta}$ geheel buiten beschouwing gelaten. Wordt, zoals bij de afleiding van verg. 4.36, deze invloed wel in rekening gebracht en is de kathodische deelreactie te verwaarlozen t.o.v. de anodische dan is:

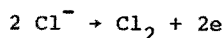
$$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial T^{-1}} \right)_\eta = \left(\frac{\partial \ln [\text{red}]_r}{\partial T^{-1}} \right)_\eta - \frac{1}{R} (E_{A,a,\eta} - \alpha n F \eta) \quad (4.38)$$

Deze betrekking zal in het navolgende gebruikt worden om de activeringsenergie van de vorming van chloor aan een grafiotelektrode te berekenen.

4.5 Chloorvorming aan een grafiotelektrode tijdens stroomdoorgang

4.5.1 Reacties en reactiesnelheden

De bruto-reactie voor de vorming van Cl_2 door ontlading van Cl^- -ionen is te schrijven als



Aangenomen wordt dat de adsorptie van Cl^- -ionen en de desorptie van moleculair chloor geen invloed hebben op het verband tussen ϵ en j .

Bovendien is verondersteld dat de concentratiepolarisatie van Cl^- -ionen en van Cl_2 -moleculen te verwaarlozen is; Cl^- en Cl_2 zijn dan onafhankelijk van de stroomdichtheid.

Uit het feit dat de experimentele resultaten toch op bevredigende wijze verklaard kunnen worden (4.5.4), volgt dat de eerder genoemde veronderstellingen gerechtvaardigd zijn.

De bovengenoemde bruto-reactie kan analoog aan de kathodische vorming van H_2 (64) in een drietal deelreacties onderscheiden worden:

a. De ontlading van Cl^- -ion aan het niet door atomair chloor bezette deel van de elektrode (65):



b. De ontlading van Cl^- -ion op een geadsorbeerd Cl-atoom waarbij moleculair Cl_2 gevormd wordt (66):



c. De combinatie van twee geadsorbeerde chlooratomen (67):



In het navolgende worden de snelheidsvergelijkingen van de bovenstaande reacties gegeven. Deze zijn reeds alle in de literatuur bekend.

De snelheid van de Volmer-reactie is gelijk aan (68):

$$j_V = j_{0,V} \left[\frac{1 - \theta}{1 - \theta_r} \exp\left(\frac{\alpha_V F \eta}{RT}\right) - \frac{\theta}{\theta_r} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_V) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (4.39)$$

$$\text{waarin:} \quad j_{0,V} = F k_{a,V} [\text{Cl}^-] (1 - \theta_r) \exp\left(\frac{\alpha_V F \epsilon_r}{RT}\right) =$$

$$= F k_{c,V} \theta_r \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_V) F \epsilon_r}{RT}\right)$$

$$k_{a,V} = k_{a,V}^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{a,V}^0}{RT}\right)$$

$$k_{c,V} = k_{c,V}^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,V}^0}{RT}\right)$$

$$\eta = \epsilon - \epsilon_r$$

Voor de Heyrowsky - reactie geldt (69):

$$j_H = j_{0,H} \left[\frac{\theta}{\theta_r} \exp\left(\frac{\alpha_H F \eta}{RT}\right) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_r} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_H) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (4.40)$$

waarin:

$$j_{0,H} = Fk_{a,H} [Cl^-] \theta_r \exp\left(\frac{\alpha_H F \epsilon_r}{RT}\right) =$$

$$= Fk_{c,H} [Cl_2] (1 - \theta_r) \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_H) F \epsilon_r}{RT}\right)$$

$$k_{a,H} = k_{a,H}^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{a,H}^0}{RT}\right)$$

$$k_{c,H} = k_{c,H}^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,H}^0}{RT}\right)$$

Volgens Breiter en Clamroth (70) is de snelheid van de Tafel-reactie:

$$\frac{dn_{Cl_2,T}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{Cl_{ad},T}}{dt} = k_T \theta^2 - k_T' [Cl_2] (1 - \theta)^2 \quad (4.41)$$

Bij de reversibele potentiaal is:

$$k_T \theta_r^2 = k_T' [Cl_2] (1 - \theta_r)^2$$

Hoewel de Tafel - reactie niet deelneemt aan het electronentransport is de snelheid daarvan toch wel weer te geven als een stroomdichtheid nl.

$$j_T = -F \frac{dn_{Cl_{ad},T}}{dt}$$

Invullen geeft:

$$j_T = 2Fk_T \left[\theta^2 - \theta_r^2 \frac{(1 - \theta)^2}{(1 - \theta_r)^2} \right] = j_{0,T} \left[\frac{\theta^2}{\theta_r^2} - \frac{(1 - \theta)^2}{(1 - \theta_r)^2} \right] \quad (4.42)$$

118 waarin: $j_{0,T} = 2Fk_T \theta_r^2$

Is door de Volmer - reactie Cl_{ad} aan de elektrode gevormd, dan kan de vorming van moleculair Cl_2 dus langs twee wegen plaats hebben nl. via de Heyrowsky - en/of via de Tafel - reactie. Het resp. aandeel in de totale chloorvorming hangt af van de verhouding van hun reactiesnelheden (71). Aangezien de Tafel - reactie een chemische reactie is, wordt het elektronentransport geheel verzorgd door de Volmer - en eventueel de Heyrowsky - reactie. Hieruit volgt dat:

$$j = j_V + j_H \text{ en } j_V = j_H + j_T$$

De verhouding tussen de reactiesnelheden bepaalt de samenhang tussen stroomdichtheid, potentiaal en bedekkingsgraad. Deze samenhang zal voor verschillende reactiemechanismen in de volgende paragrafen besproken worden.

4.5.2 Volmer - Tafel - mechanisme

Indien de Heyrowsky - reactie buiten beschouwing wordt gelaten, worden in stationaire toestand de Cl-atomen die volgens de Volmer-reactie ontstaan door combinatie volgens de Tafel-reactie verwijderd, zodat: $j = j_V = j_T$ (4.43)

In stationaire toestand is uiteraard de bedekkingsgraad constant.

Uit de verg. 4.39 en 4.42 is het verband tussen stroomdichtheid, bedekkingsgraad en overspanning af te leiden. Indien de oplossing van NaCl bij 1 atmosfeer verzadigd is aan Cl_2 noemend

$$\theta_r = \theta_r^*, \quad \epsilon_r = \epsilon_r^* \quad \text{en} \quad \eta = \epsilon - \epsilon_r^*$$

dan is:

$$j = j_{0,T} \left[\frac{\theta^2}{\theta_r^{*2}} - \frac{(1 - \theta)^2}{(1 - \theta_r^*)^2} \right] = j_{0,V} \left[\frac{1 - \theta}{1 - \theta_r^*} \exp\left(\frac{\alpha_V F \eta}{RT}\right) - \frac{\theta}{\theta_r^*} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_V) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (4.44)$$

Uit deze vergelijking, waarin $\frac{1 - \theta}{1 - \theta_r^*} \exp\left(\frac{\alpha_V F \eta}{RT}\right)$ betrekking heeft op de anodische en $\frac{\theta}{\theta_r^*} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_V) F \eta}{RT}\right)$ op de kathodische Volmer-

reactie, zijn drie samenhangen berekend voor $T = 298 \text{ }^{\circ}\text{K}$ en onder aanname dat $\alpha_V = 0.5$.

Door verschillende waarden van η in verg. 4.44 in te vullen en de bijbehorende θ te berekenen is voor verschillende $j_{0,T}/j_{0,V}$ en θ_r^* de bedekkingsgraad als functie van de overspanning η berekend.*) In fig. 4.9 is de daaruit volgende relatie tussen η en $\log \theta$ gegeven.

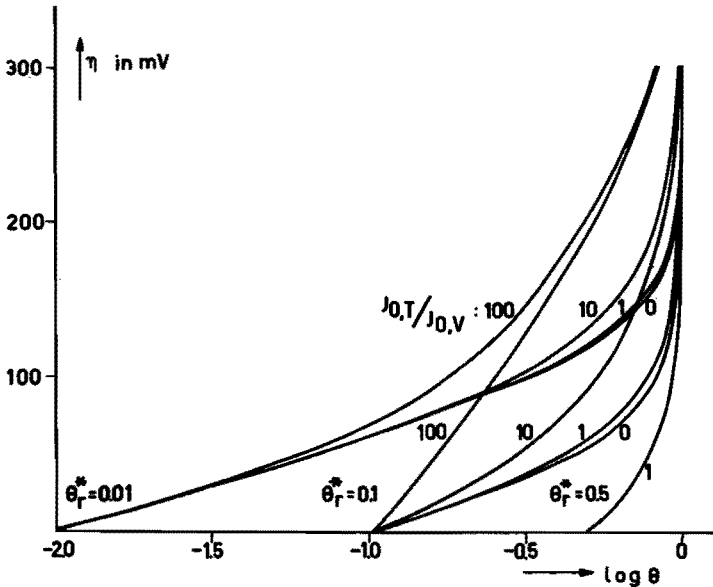


fig. 4.9 η tegen $\log \theta$ voor de chloorvorming tijdens stroomdoorgang volgens het Volmer-Tafel-mechanisme bij $298 \text{ }^{\circ}\text{K}$, verschillende θ_r^* en $j_{0,T}/j_{0,V}$ - waarden. Verondersteld: $\alpha_V = 0.5$.

Met behulp van verg. 4.44 is ook de samenhang berekend tussen de stroomdichtheid en de overspanning voor verschillende $j_{0,T}/j_{0,V}$ en θ_r^* . Het resultaat is gegeven in fig. 4.10.

*) De berekeningen van 4.5.2, 4.5.3 en 4.6.1 werden uitgevoerd met I.B.M. 1620 computer, waarvoor dank aan de onderafdeling Wiskunde.

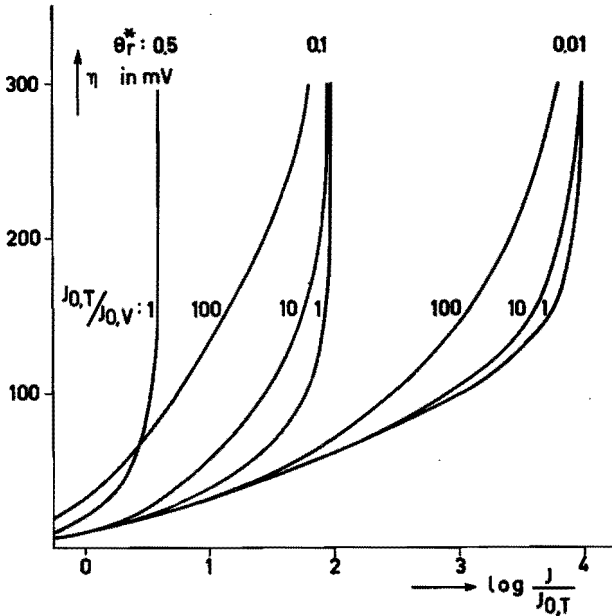


fig. 4.10 η tegen $\log(j/j_{0,T})$ voor de chloorvorming tijdens stroomdoorgang volgens het Volmer-Tafel-mechanisme bij 298 °K, verschillende θ_r^* en $j_{0,T}/j_{0,V}$ - waarden. Verondersteld $\alpha_V = 0.5$.

Eveneens is het verband tussen de stroomdichtheid en de bedekkingsgraad voor verschillende θ_r^* en $j_{0,T}/j_{0,V}$ met behulp van verg. 4.44 berekend. In fig. 4.11 is $\log \theta$ grafisch weergegeven als functie van $\log(j/j_{0,T})$.

Voor het bijzondere geval dat het $\epsilon - j$ - verband uitsluitend bepaald wordt door de Tafel-reactie, is in onderstaande de samenhang tussen θ , η en j berekend.

In dit geval zijn de deelstromen van de Volmer-reactie groot t.o.v. die van de Tafel-reactie zodat bij benadering gesteld mag worden dat de anodische Volmer-stroom gelijk is aan de kathodische:

$$j_{0,V} \frac{1 - \theta}{1 - \theta_r^*} \exp\left(\frac{\alpha_V F \eta}{RT}\right) = j_{0,V} \frac{\theta}{\theta_r^*} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_V) F \eta}{RT}\right) \quad (4.45)$$

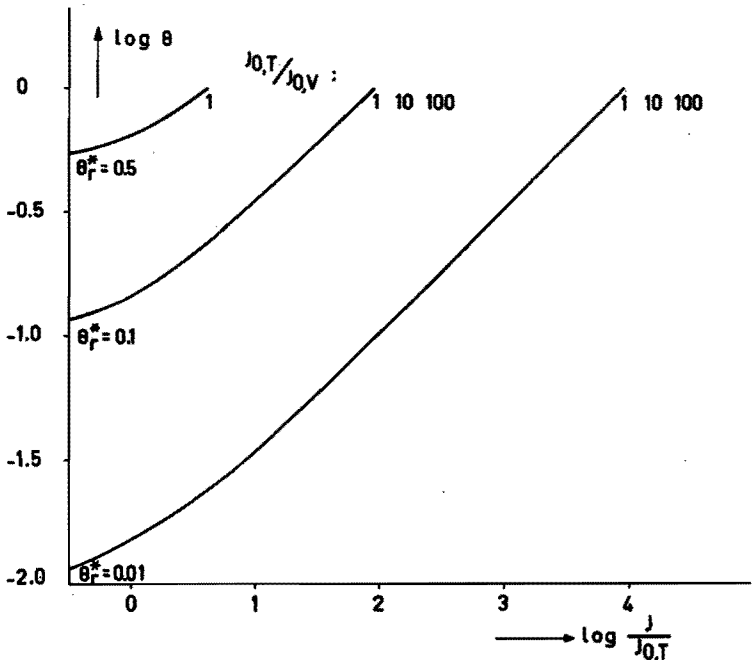


fig. 4.11 Log θ tegen $\log (j/j_{0,T})$ voor de chloorvorming tijdens stroomdoorgang volgens het Volmer-Tafel-mechanisme bij 298 °K, verschillende θ_r^* en $j_{0,T}/j_{0,V}$ - waarden. Verondersteld $\alpha_V = 0.5$.

Hieruit volgt:

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{1 - \theta_r^*}{\theta_r^*} \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right)} \quad (4.46)$$

Indien nu $\frac{1 - \theta_r^*}{\theta_r^*} \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \gg 1$ (m.a.w. $\theta_r^* \ll 1$ en $\eta \rightarrow 0$)

dan is:

$$\theta \approx \frac{\theta_r^*}{1 - \theta_r^*} \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right) \quad (4.47)$$

en: $\theta \ll 1$

zodat voor kleine overspanningen geldt:

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_r^* = -2.3 \frac{RT}{F} \log \frac{\theta_r^*}{1 - \theta_r^*} + 2.3 \frac{RT}{F} \log \theta \quad (4.48)$$

De helling van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log \theta$ - curve is dan bij 25 °C gelijk aan 60 mV; een relatie die in fig. 4.9 blijkt te gelden voor $\theta_r^* = 0.01$ tot $\log \theta \approx -1.0$.

Is de dissociatie van moleculair chloor te verwaarlozen t.o.v. de vorming van moleculair chloor dan gaat verg. 4.42 over in

$$j = j_T = j_{0,T} \frac{\theta^2}{\theta_r^{*2}} \quad (4.49)$$

Verg. 4.47 invullend in verg. 4.49 geeft:

$$j = \frac{j_{0,T}}{(1 - \theta_r^*)^2} \exp\left(\frac{2F\eta}{RT}\right) \quad (4.50)$$

Hieruit volgt de weer voor $\theta_r^* \ll 1$ en voor kleine overspanningen geldende relatie:

$$\eta = \epsilon - \epsilon_r^* = -2.3 \frac{RT}{2F} \log \frac{j_{0,T}}{(1 - \theta_r^*)^2} + 2.3 \frac{RT}{2F} \log j$$

Dan is bij 25 °C de helling van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log j$ - curve gelijk aan 30 mV. Dit zal in 4.5.4 gebruikt worden.

Aangezien experimenten (3.2) verricht zijn, waarbij de elektrolyt al of niet verzadigd is aan chloor wordt in het navolgende nagegaan of dit invloed zou kunnen hebben op de bedekkingsgraad θ bij een bepaalde potentiaal.

Daar de bedekkingsgraad bij de reversibele potentiaal ϵ_r^* (waarbij de oplossing bij 1 atmosfeer verzadigd is aan Cl_2) aangeduid is met θ_r^* en bij een willekeurig reversibele potentiaal ϵ_r de bedekkingsgraad θ_r genoemd is, volgt uit verg. 4.45 door substitutie van $\theta = \theta_r$, $\epsilon = \epsilon_r$ en $\eta = \epsilon - \epsilon_r^*$ dat:

$$\frac{1 - \theta_r}{\theta_r} = \frac{1 - \theta_r^*}{\theta_r^*} \exp\left(\frac{F(\epsilon_r^* - \epsilon_r)}{RT}\right) \quad (4.51)$$

wat na invullen levert:

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{1 - \theta_r}{\theta_r} \exp\left(-\frac{F(\epsilon - \epsilon_r)}{RT}\right)} = \frac{1}{1 + \frac{1 - \theta_r^*}{\theta_r^*} \exp\left(-\frac{F(\epsilon - \epsilon_r^*)}{RT}\right)} \quad (4.52)$$

Bij een zekere potentiaal ϵ behoort dus een zekere θ ongeacht of nu als aftelniveau θ_r bij ϵ_r ofwel θ_r^* bij ϵ_r^* gekozen wordt.

De reversibele potentiaal ϵ_r van een grafietelektrode in een niet met chloor verzadigde NaCl-oplossing ligt, zoals uit de vergelijking van Nernst volgt lager dan ϵ_r^* . Derhalve is bij een zekere ϵ de anodische stroomdichtheid aan een grafietelektrode in een niet met chloor verzadigde oplossing groter dan in een met chloor verzadigde oplossing.

4.5.3 Volmer - Heyrowsky - mechanisme

Nu wordt dus de Tafel-reactie buiten beschouwing gelaten. In stationaire toestand is uiteraard de bedekkingsgraad constant en verlopen beide doorgangsreacties even snel, zodat de Volmer- en Heyrowsky-reactie elk de helft van het elektronentransport verzorgen. Hieruit volgt:

$$j = j_V + j_H \quad (4.53)$$

en

$$j_V = j_H \quad (4.54)$$

Berekend wordt nu het verband tussen stroomdichtheid, overspanning en bedekkingsgraad voor een elektrode in een bij 1 atmosfeer met chloor verzadigde NaCl-oplossing. Hierbij is dus $\theta_r = \theta_r^*$, $\epsilon_r = \epsilon_r^*$ en $\eta = \epsilon - \epsilon_r^*$ genoemd.

Met behulp van de verg. 4.39 en 4.40 van resp. de Volmer- en de Heyrowsky-reactie en verg. 4.53 is het verband tussen de bedekkingsgraad en de overspanning te berekenen. De uitkomst is:

$$\theta = \frac{\text{teller}}{\text{noemer}} \quad (4.55)$$

waarin:

$$\text{teller} = j_{0,V} \exp\left(\frac{\alpha_V F \eta}{RT}\right) + j_{0,H} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_H) F \eta}{RT}\right)$$

$$\text{noemer} = j_{0,V} \exp\left(\frac{\alpha_V F \eta}{RT}\right) + j_{0,V} \frac{1 - \theta_r^*}{\theta_r^*} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_V) F \eta}{RT}\right) +$$

$$+ j_{0,H} \frac{1 - \theta_r^*}{\theta_r^*} \exp\left(\frac{\alpha_H F \eta}{RT}\right) + j_{0,H} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_H) F \eta}{RT}\right)$$

Voor verschillende waarden van $j_{0,V}/j_{0,H}$ en θ_r^* en $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ is uit verg. 4.55 de bedekkingsgraad berekend als functie van de overspanning, waarbij weer aangenomen is dat $\alpha_V = \alpha_H = 0.5$.

In de fig. 4.12 en 4.13, waarin de overspanning η uitgezet is als functie van $\log \theta$ is het resultaat daarvan gegeven. Uit fig. 4.13 volgt dat de bedekkingsgraad voor $j_{0,V}/j_{0,H} = 0.01$ afneemt met stijgende overspanning en volgens fig. 4.12 blijkt voor $j_{0,V}/j_{0,H} = 1000, 100$ en 10 de bedekkingsgraad te stijgen met toenemende overspanning. Indien $j_{0,V}/j_{0,H} = 1$ dan is, zoals uit verg. 4.55 volgt, de bedekkingsgraad onafhankelijk van de overspanning, zodat $\theta = \theta_r^*$.

Algemeen gesteld:

indien $j_{0,V} < j_{0,H}$ dan neemt θ af met stijgende η ;

indien $j_{0,V} > j_{0,H}$ dan neemt θ toe met stijgende η ;

indien $j_{0,V} = j_{0,H}$ dan blijft θ constant bij variërende η .

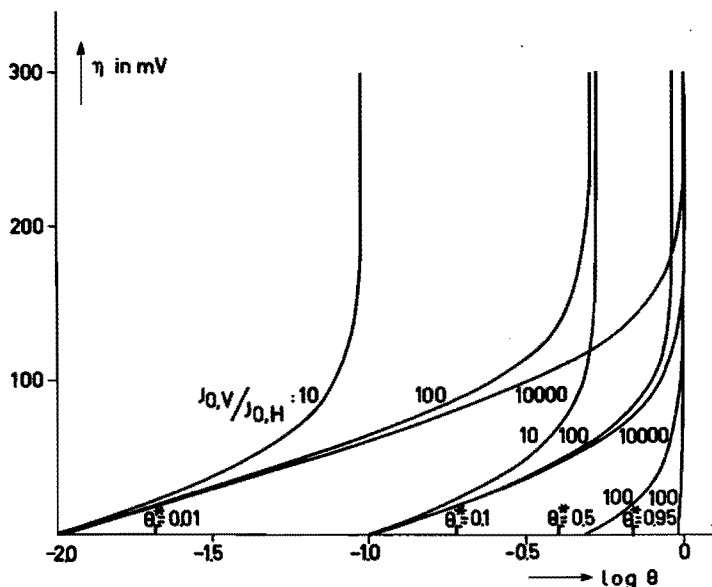


fig. 4.12 η tegen $\log \theta$ voor chloorvorming tijdens stroomdoorgang volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme bij $298 \text{ }^\circ\text{K}$, verschillende θ_r^* en bij verschillende $j_{0,V}/j_{0,H}$. Verondersteld: $\alpha_V = \alpha_H = 0.5$.

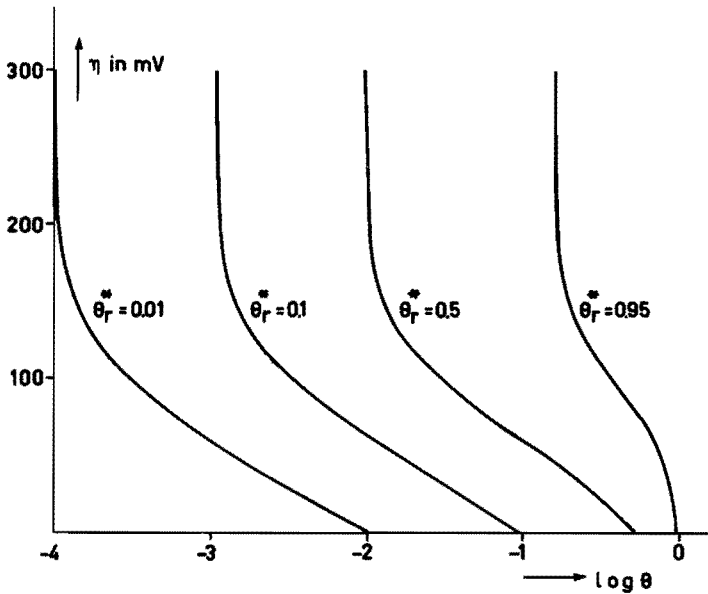


fig. 4.13 η tegen $\log \theta$ voor chloorvorming tijdens stroomdoorgang volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme bij $298 \text{ }^\circ\text{K}$, verschillende θ_r^* en bij $j_{0,V}/j_{0,H} = 0.01$. Verondersteld: $\alpha_V = \alpha_H = 0.5$.

Eveneens is nu te berekenen het verband tussen stroomdichtheid en potentiaal. Indien rekening gehouden wordt met de vereiste notatie dan geeft invullen van de verg. 4.39 en 4.40 in verg. 4.53 daarvoor de volgende relatie:

$$\begin{aligned}
 j = j_{0,V} & \left[\frac{1 - \theta}{1 - \theta_r^*} \exp\left(\frac{\alpha_V F \eta}{RT}\right) - \frac{\theta}{\theta_r^*} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_V) F \eta}{RT}\right) \right] + \\
 & + j_{0,H} \left[\frac{\theta}{\theta_r^*} \exp\left(\frac{\alpha_H F \eta}{RT}\right) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_r^*} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_H) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (4.56)
 \end{aligned}$$

Het verband tussen stroomdichtheid en overspanning is voor $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ berekend voor verschillende θ_r^* en $j_{0,V}/j_{0,H}$ waarbij weer

verondersteld is dat $\alpha_V = \alpha_H = 0.5$. In fig. 4.14 is de resulterende η grafisch uitgezet tegen $\log (j/j_0^*)$. De schijnbare uitwisselingsstroomdichtheid j_0^* wordt gedefinieerd als (72):

$$j_0^* = \frac{2j_{0,V}j_{0,H}}{j_{0,V} + j_{0,H}}$$

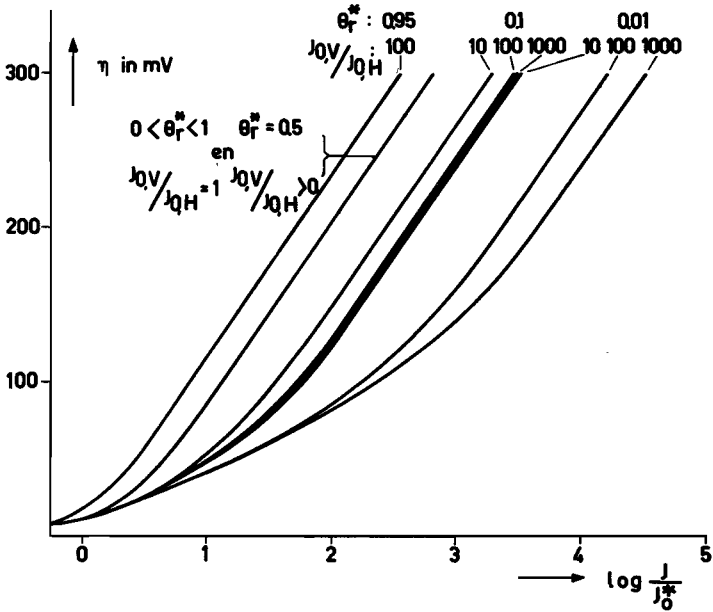


fig. 4.14 η tegen $\log (j/j_0^*)$ voor chloorvorming tijdens stroomdoorgang volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme bij 298 °K, bij verschillende θ_r^* en $j_{0,V}/j_{0,H}$.
Verondersteld: $\alpha_V = \alpha_H = 0.5$.

Met behulp van verg. 4.55 is het verband tussen bedekkingsgraad en overspanning berekend en met verg. 4.56 de samenhang tussen overspanning en $\log j$. Het is duidelijk dat dan ook de betrekking tussen bedekkingsgraad en $\log j$ te berekenen is. Het resultaat is in fig. 4.15 gegeven, hierin voor $T = 298$ °K is θ uitgezet tegen $\log (j/j_0^*)$ indien ook weer aangenomen is dat $\alpha_V = \alpha_H = 0.5$.

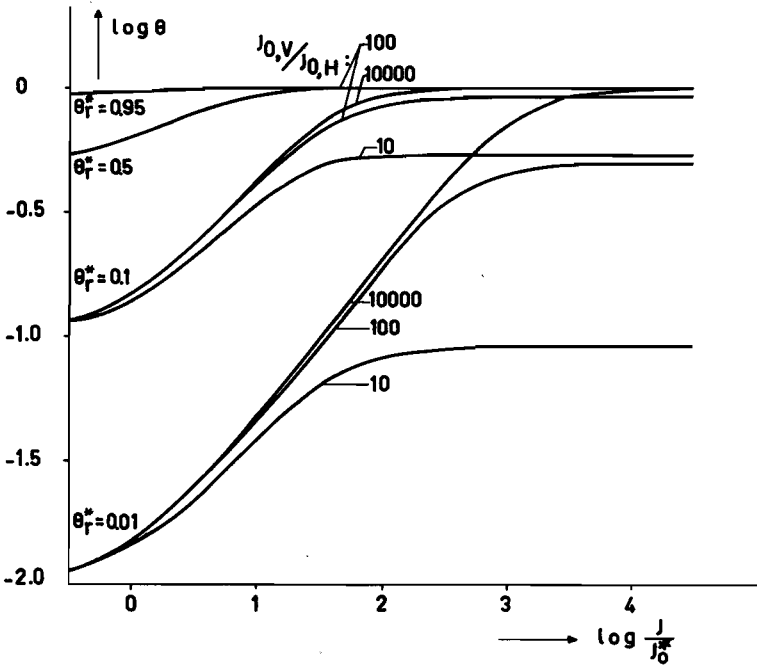


fig. 4.15 Log θ tegen $\log (j/j_0^*)$ voor chloorvorming tijdens stroomdoorgang volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme bij $298 \text{ }^\circ\text{K}$, verschillende θ_r^* en $j_{0,V}/j_{0,H}$.

Onderstaand is het verband tussen de stroomdichtheid, overspanning en bedekkingsgraad besproken voor het geval, dat het $\epsilon - j$ - verband uitsluitend bepaald wordt door de Heyrowsky-reactie. Dan is dus de Volmer-reactie snel en de snelheid van de anodische vrijwel gelijk aan die van de kathodische Volmer-reactie. Bij de bespreking van het Volmer-Tafel-mechanisme is reeds een betrekking voor θ afgeleid indien de Tafel-reactie het $\epsilon - j$ - verband bepaalt, waarbij eveneens de snelheid van de anodische Volmer-reactie vrijwel gelijk is aan de snelheid van de kathodische. Deze betrekking voor θ luidt:

$$\theta \approx \frac{\theta_r^*}{1 - \theta_r^*} \exp\left(\frac{F(\epsilon - \epsilon_r^*)}{RT}\right)$$

Indien

$$\frac{1 - \theta_r^*}{\theta_r^*} \exp\left(-\frac{F(\epsilon - \epsilon_r^*)}{RT}\right) \gg 1$$

Deze verg. geldt dus ook voor het Volmer-Heyrowsky-mechanisme indien de Heyrowsky-reactie het $\epsilon - j$ - verband bepaalt.

Ook kan voor dit geval een verband tussen de stroomdichtheid en de bedekkingsgraad afgeleid worden. Is de kathodische Heyrowsky-reactie te verwaarlozen t.o.v. de anodische Heyrowsky-reactie dan volgt uit verg. 4.56 dat:

$$j = 2j_{0,H} \frac{\theta}{\theta_r^*} \exp\left(\frac{\alpha_H F(\epsilon - \epsilon_r^*)}{RT}\right) \quad (4.57)$$

Uit verg. 4.47 volgt dat:

$$\exp\left(\frac{\alpha_H F(\epsilon - \epsilon_r^*)}{RT}\right) = \frac{\theta^{\alpha_H} (1 - \theta_r^*)^{\alpha_H}}{(\theta_r^*)^{\alpha_H}}$$

Invullen van deze relatie in verg. 4.57 geeft:

$$j = 2j_{0,H} \frac{(1 - \theta_r^*)^{\alpha_H}}{\theta_r^* (1 + \alpha_H)} \theta (1 + \alpha_H) \quad (4.58)$$

of

$$\log \theta = - \frac{1}{1 + \alpha_H} \log \frac{2j_{0,H} (1 - \theta_r^*)^{\alpha_H}}{\theta_r^* (1 + \alpha_H)} + \frac{1}{1 + \alpha_H} \log j \quad (4.59)$$

De factor $1 + \alpha_H$ kan dus bepaald worden door $\log \theta$ uit te zetten tegen $\log j$, hetgeen in 4.5.4.1.2 gedaan zal worden.

Uit de verg. 4.47 en 4.57 is ook een betrekking tussen j en $\epsilon - \epsilon_r^*$ af te leiden door eliminatie van θ . Deze is:

$$j = \frac{2j_{0,H}}{1 - \theta_r^*} \exp\left(\frac{(1 + \alpha_H) F(\epsilon - \epsilon_r^*)}{RT}\right) \quad (4.60)$$

zodat

$$\epsilon - \epsilon_r^* = - \frac{2.3 RT}{(1 + \alpha_H) F} \log \frac{2j_{0,H}}{1 - \theta_r^*} + \frac{2.3 RT}{(1 + \alpha_H) F} \log j \quad (4.61)$$

De helling van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log j$ - curve bedraagt dan bij 25 °C dus $60/(1 + \alpha_H)$ mV. Dit zal bij de bespreking van het reactieme-

chanisme van de chloorvorming aan grafiet in 4.5.4.1.3 gebruikt worden.

4.5.4 Vergelijking van de experimentele relaties met de theoretische

4.5.4.1 Mechanisme van de chloorvorming aan een verouderde grafietelektrode

4.5.4.1.1 Samenhang tussen $\epsilon - \epsilon_r^*$ en $\log Q_C(0)$

In 4.3.2 is aannemelijk gemaakt dat de concentratie van het atomaire chloor op het oppervlak van de kristallieten van een grafietelektrode rechtevenredig is met $Q_C(0)$. In deze paragraaf zullen ook nog andere argumenten genoemd worden die deze evenredigheid waarschijnlijk maken.

Slechts dat deel van het atomaire chloor dat op het oppervlak van de kristallieten van het grafiet aanwezig is, is voor de bedekkingsgraad van belang. Uit bovengenoemde rechtevenredigheid volgt dan dat de bedekkingsgraad θ rechtevenredig moet zijn met $Q_C(0)$. Doch dan moet in het gebied waarin een lineaire relatie geldt tussen $\log Q_C(0)$ en $\epsilon - \epsilon_r^*$ (3.6.3), de samenhang tussen $\log \theta$ en $\epsilon - \epsilon_r^*$ eveneens lineair zijn.

Nu is in 4.5.2 vermeld dat de bedekkingsgraad θ onafhankelijk is van ϵ_r , doch alleen afhankelijk is van ϵ . Het al of niet verzadigd zijn van de elektrolyt met chloor heeft dus geen invloed op het verloop van de $\log Q_C(0) - (\epsilon - \epsilon_r^*)$ - curve.

In het navolgende wordt nagegaan of uit de gevonden $\log Q_C(0) - (\epsilon - \epsilon_r^*)$ - curven (fig. 3.23, 3.24 en 3.25) conclusies getrokken kunnen worden over het reactiemechanisme van de chloorvorming aan verouderde grafietelektroden.

Experimenteel (fig. 3.23, 3.24 en 3.25) bleek dat voor verouderde grafietelektroden $Q_C(0)$, en dus ook θ , toeneemt met $\epsilon - \epsilon_r^*$ en met de stroomdichtheid.

In 4.5.3 is gevonden dat, indien het Volmer-Heyrowsky-mechanisme domineert, θ slechts toe kan nemen met stijgende overspanning indien $j_{0,V}/j_{0,H} > 1$.

De toename van θ met stijgende overspanning kan dus verklaard worden met behulp van:

- het Volmer-Heyrowsky-mechanisme indien $j_{0,V}/j_{0,H}$ groter is dan 1;
- doch uiteraard ook met het Volmer-Tafel-mechanisme.

Uit de fig. 3.23, 3.24 en 3.25 blijkt dat bij $\epsilon - \epsilon_R^* > 100$ mV $Q_C(0)$, en dus ook de daarmee evenredige bedekkingsgraad, slechts langzaam toeneemt. Zou nu de chloorvorming uitsluitend volgens het Volmer-Tafel-mechanisme plaatsvinden dan zou bij $\epsilon - \epsilon_R^* > 100$ mV de reële stroomdichtheid, en dus ook de stroomdichtheid J_A , slechts langzaam kunnen stijgen (fig. 4.10) daar reeds bij $\epsilon - \epsilon_R^* = 100$ mV ongeveer de limietwaarde bereikt zou zijn. Dit is niet in overeenstemming met de experimentele resultaten. Hieruit volgt dat - althans bij $\epsilon - \epsilon_R^* > 100$ mV - het chloor niet uitsluitend gevormd kan worden volgens het Volmer-Tafel-mechanisme en dat ook de enige andere mogelijkheid, nl. het Volmer-Heyrowsky-mechanisme, een bijdrage tot de chloorvorming moet leveren. Immers bij het Volmer-Heyrowsky-mechanisme is de reële stroomdichtheid niet begrensd.

Nu sluit dit natuurlijk niet uit dat bij $\epsilon - \epsilon_R^* < 60$ mV, waarbij $J_A < 2.5$ mA/cm², het chloor voornamelijk gevormd zou worden volgens de Tafel-reactie en dat eerst bij hogere overspanning, welke volgens verg. 4.40 de snelheid van de Heyrowsky-reactie sterk bevordert, deze laatste de weg wordt waarlangs in toenemende mate het chloor gevormd wordt.

Nu blijkt uit 3.6.3 dat bij 0 mV $< \epsilon - \epsilon_R^* < 60$ mV de helling van de $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log Q_C(0)$ - curve, en dus ook van de $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log \theta$ - curve, bij 16, 25 en 40 °C gelijk is aan resp. 82, 70 en 68 mV. Deze grootte van de helling is met beide reactiemechanismen verklaarbaar, zoals uit 4.5.2 en 4.5.3 blijkt. Hieruit blijkt ook dat dus bij het Volmer-Tafel-mechanisme de Tafel-reactie en bij het Volmer-Heyrowsky-mechanisme de Heyrowsky-reactie het $\epsilon - j$ - verband zou moeten bepalen.

Indien het Volmer-Tafel-mechanisme de belangrijkste rol speelt kan bij vergelijking van de gevonden $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log Q_C(0)$ - curven (fig. 3.23, 3.24 en 3.25) met fig. 4.9, een grenswaarde van θ_R^* gegeven worden. Uit de verhouding tussen de grenswaarde van $\log Q_C(0)$ bij $\epsilon - \epsilon_R^* > 100$ mV en $\log Q_C(0)$ bij ϵ_R^* volgt dat $\theta_R^* \leq 0.1$.

Zou het chloor echter uitsluitend volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme gevormd worden dan volgt uit vergelijking van de fig. 3.23, 3.24 en 3.25 met fig. 4.12 eveneens dat $\theta_r^* \leq 0.1$ zou moeten zijn. Deze vergelijking geeft dus nog geen uitsluitsel volgens welke van de beide mechanismen het chloor bij $\eta < 60$ mV wordt gevormd.

4.5.4.1.2 Relatie tussen $\log Q_C(0)$ en $\log J_A$

Zoals uit 3.6.3 blijkt is voor verouderde grafietelektroden bij $J_A < 2.5$ mA/cm² de helling $d \log Q_C(0)/d \log J_A$ bij 16, 25 en 40 °C gelijk aan resp. 0.70, 0.66 en 0.70. De gemiddelde waarde bedraagt 0.69.

Indien het Volmer-Tafel-mechanisme de belangrijkste bijdrage levert en bepaalt de Tafel-reactie het $\epsilon - j$ - verband, dan kan de helling $d \log \theta/d \log j$, zoals uit fig. 4.11 en verg. 4.49 te zien is, maximaal 0.5 bedragen. Indien uitgegaan wordt van de bovengenoemde gemiddelde waarde van $d \log Q_C(0)/d \log J_A = 0.69$ - en dus ook $d \log \theta/d \log J_A = 0.69$ - kan deze helling slechts verklaard worden indien $\log j/\log J_A$ tenminste gelijk is aan 1.4 ± 0.1 .

De andere mogelijkheid is dat ook bij $J_A < 2.5$ mA/cm² de vorming van chloor plaats heeft volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme waarbij de Heyrowsky-reactie het $\epsilon - j$ - verband bepaalt. Zoals uit fig. 4.15 en verg. 4.59 volgt, is de maximale helling van de $\log \theta - \log j$ - curve dan $\frac{1}{1 + \alpha_H}$.

De experimenteel gevonden helling kan dus ook met dit reactiemechanisme verklaard worden. Dan zou ofwel α_H minstens 0.45 ± 0.1 moeten zijn, nl. indien j rechtevenredig is met J_A , ofwel α_H groter dan 0.45 ± 0.1 indien j sterker toeneemt dan J_A , m.a.w. de elektrolyse-oppervlakte afneemt met toenemende stroomdichtheid.

4.5.4.1.3 Verband tussen $\epsilon - \epsilon_r^*$ en $\log J_A$

Bij de bespreking van het verband tussen $\epsilon - \epsilon_r^*$ en $\log Q_C(0)$ in 4.5.4.1.1 is geconcludeerd dat de vorming van chloor bij $\epsilon - \epsilon_r^* > 100$ mV - dit is bij $J_A > 10$ mA/cm² - in toenemende mate plaats heeft volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme en dat de Heyrowsky-reactie in dit gebied het verband tussen ϵ en j bepaalt. Aange-

zien $Q_C(0)$, en dus ook θ , in dit gebied vrijwel constant blijft (fig. 3.23, 3.24 en 3.25) zal de helling van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log j$ - curve vrijwel gelijk zijn aan $\frac{RT}{\alpha_H F}$.

De in tabel 3.1 gegeven waarden van α komen overeen met die Schwabe en Seiler (6) gevonden hebben voor de chloorvorming aan een grafietelektrode, waaraan een voorelektrolyse van ongeveer 100 h met een stroomdichtheid van 400 mA/cm^2 plaats gehad heeft. Vandaar dat we eerst aannemen dat de waarden van α_H voor de chloorvorming aan de in dit onderzoek gebruikte verouderde grafietelektroden gelijk zijn aan die welke in tabel 3.1 gegeven zijn.

Is de doorgangsfactor α_H bij $J_A > 10 \text{ mA/cm}^2$ voor een verouderde grafietelektrode gelijk aan de experimenteel bepaalde doorgangsfactor voor een nieuwe grafietelektrode (tabel 3.1), dan zou de helling van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log j$ - curve voor beide grafietelektroden dezelfde zijn. Het steilere verloop van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log J_A$ - curve voor een verouderde grafietelektrode (zie 3.2) zou dan toegeschreven kunnen worden aan de verkleining van de elektrolyseoppervlakte met stijgende stroomdichtheid. Bij $10 \text{ mA/cm}^2 < J_A < 70 \text{ mA/cm}^2$ zou dan $\log j / \log J_A$ na 15 min anodisch belasten bij 16, 25 en 40°C , gelijk zijn aan resp. 1.6 ± 0.1 , 1.2 ± 0.1 en 1.4 ± 0.1 (tabel 3.1 en fig. 3.6).

In het volgende wordt nagegaan hoe de gevonden relatie tussen $\epsilon - \epsilon_r^*$ en $\log J_A$ bij $J_A < 2.5 \text{ mA/cm}^2$ verklaard kan worden.

Tijdens het bepalen van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log J_A$ - curve van de fig. 3.5 en 3.7, is de concentratie van het chloor zoveel kleiner dan de concentratie van het chloor in met chloor verzadigde oplossing, dat zeker $\epsilon_r^* - \epsilon_r > 30 \text{ mV}$ is. Echter is zelfs bij een anodische belasting van slechts $J_A = 0.5 \text{ mA/cm}^2$ en stikstof doorleiden de potentiaal van een verouderde grafietelektrode reeds hoger dan ϵ_r^* .

Allereerst bespreken we het veronderstelde geval dat de Volmer-Tafel-reactie het $\epsilon - j$ verband bepaalt. Uit 4.5.2 en fig. 4.10 volgt, dat bij $\eta > 30 \text{ mV}$ de dissociatie-reactie van moleculair chloor te verwaarlozen is en dat de kleinst mogelijke helling van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log j$ - curve bij 16, 25 en 40°C resp. 29, 30 en 31 mV bedraagt.

Uit de experimenteel gevonden helling van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log J_A$ - curve bij $0.5 \text{ mA/cm}^2 < J_A < 2.5 \text{ mA/cm}^2$ (fig. 3.5), opgemeten na

telkens 15 min anodisch belasten, en uit de theoretische helling van de $\epsilon - \log j$ - curve volgt dat in dit geval $\log j / \log J_A$ bij 16, 25 en 40 °C kleiner moet zijn dan resp. 1.6 ± 0.1 , 1.4 ± 0.1 en 1.3 ± 0.1 . Deze grootte van $\log j / \log J_A$ bij lage stroomdichtheden ($0.5 \text{ mA/cm}^2 < J_A < 2.5 \text{ mA/cm}^2$) blijkt vrijwel gelijk te zijn aan die bij hoge stroomdichtheden ($10 \text{ mA/cm}^2 < J_A < 70 \text{ mA/cm}^2$) (4.5.4.1.3).

Uit de fig. 3.5 en 3.7 blijkt dat de helling van de $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log J_A$ - curve, opgemeten na telkens 8 - 16 h anodisch belasten bij $0.5 \text{ mA/cm}^2 < J_A < 2.5 \text{ mA/cm}^2$, gemiddeld een factor 1.1 ± 0.1 groter is dan de helling van de $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log J_A$ - curve, bepaald na telkens 15 min anodisch belasten. Uit het geringe verschil in helling bij $0.5 \text{ mA/cm}^2 < J_A < 2.5 \text{ mA/cm}^2$ volgt dat, althans in dit geval eventuele verarming van de elektrolyt in de poriën vrijwel geen rol speelt.

Dat j sterker toeneemt dan J_A zou een gevolg kunnen zijn van de toenemende overspanning bij stijgende stroomdichtheid. Volgens Ksenzhek en Stender (73) is, indien bij lage stroomdichtheden uitsluitend de activeringspolarisatie een rol speelt, de reële stroomdichtheid j evenredig met J_A en bij hoge stroomdichtheden evenredig met J_A^2 . Op grond hiervan lijkt een verhouding $\log j / \log J_A$ die, zoals uit voorgaande blijkt, vrijwel onafhankelijk is van J_A zeer onwaarschijnlijk; doch daarmee ook de veronderstelling waarvan werd uitgegaan dat de Tafel-reactie domineert.

Nu dus blijkt dat niet de Tafel-reactie het $\epsilon - j$ - verband bepaalt, gaan we na of de experimentele $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log J_A$ - relatie wel op bevredigende wijze verklaard kan worden indien de Heyrowsky-reactie het $\epsilon - j$ - verband bepaalt. Bij $\eta > 30 \text{ mV}$ is, zoals uit 4.5.3 blijkt, de kathodische Heyrowsky-reactie te verwaarlozen; de kleinst mogelijke helling van de $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log j$ - curve is dan volgens verg. 4.61 $\frac{1}{1 + \alpha_H}$.

Indien j evenredig is met J_A volgt uit de helling van de $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log J_A$ - curve bij $J_A < 2.5 \text{ mA/cm}^2$ (3.2), opgemeten na telkens kort anodisch te belasten (15 min), en uit de bovengenoemde theoretische helling van de $\epsilon - \log j$ - curve, dat bij 16, 25 en 40 °C α_H gelijk is aan resp. 0.26 ± 0.1 , 0.43 ± 0.1 en 0.48 ± 0.1 .

Indien bij kort anodisch belasten (15 min) j evenredig is met J_A dan kan uit vergelijking van de helling van de $\epsilon - \log J_A$ - curven bij $J_A < 2.5 \text{ mA/cm}^2$ opgemeten na 15 min (fig. 3.5) met die na 8 tot 16 h anodisch belasten (fig. 3.7) $\log j/\log J_A$ bij $J_A < 2.5 \text{ mA/cm}^2$ na 8 tot 16 h anodisch belasten berekend worden. De verhouding $\log j/\log J_A$ is dan gelijk aan 1.1 ± 0.1 . Deze verhouding $\log j/\log J_A$ heeft natuurlijk invloed op de α_H - waarde, die verkregen wordt met behulp van de $\log Q_C(0) - \log J_A$ - relatie. Wordt hiervoor een correctie aangebracht dan wordt α_H groter dan of gelijk aan 0.6 ± 0.2 . De nauwkeurigheid van de op bovenstaande wijze verkregen waarde van α_H is echter niet groot; de onzekerheid moet op wel 30% worden gesteld.

Uit het bovenstaande is duidelijk dat de gevonden $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log J_A$ - relatie wel verklaard kan worden met het Volmer-Heyrowsky-mechanisme, indien de Heyrowsky-reactie het $\epsilon - j$ - verband bepaalt.

De doorgangsfactor α_H kan echter nauwkeuriger bepaald worden uit de $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log J_A$ - curve bij hoge stroomdichtheden; immers indien j evenredig is met J_A dan is de helling omgekeerd evenredig met α_H . Bij stroomdichtheden $J_A > 10 \text{ mA/cm}^2$ zijn de $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log J_A$ - curven in fig. 3.6 over meer dan een halve decade lineair. Is j evenredig met J_A dan is de doorgangsfactor α_H bij resp. 16, 25 en 40 °C gelijk aan 0.46 ± 0.05 , 0.51 ± 0.05 en 0.52 ± 0.05 . De waarde van α is dus vrijwel onafhankelijk van de temperatuur en bedraagt gemiddeld 0.5. Dit komt goed overeen met de waarde van α die in de literatuur (63) meestal voor andere elektrochemische reacties gegeven wordt.

Deze waarde van $\alpha = 0.5$ is in overeenstemming met die welke met behulp van de $\log Q_C(0) - \log J_A$ - en de $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log J_A$ - relatie bij $J_A < 2.5 \text{ mA/cm}^2$ bepaald zijn; tevens een aanwijzing dat $Q_C(0)$ inderdaad evenredig is met θ , zoals in het begin van 4.5.4.1.1 aannemelijk gemaakt is.

Onder aanname dat de adsorptie van Cl^- -ionen en de desorptie van moleculair chloor geen invloed hebben op het verband tussen ϵ en j (4.5.1) zijn dus nu alle experimentele resultaten op bevredigende wijze verklaard uitsluitend met het Volmer-Heyrowsky-mechanisme. Hieruit mag geconcludeerd worden dat deze aanname gerechtvaardigd is.

Wordt bij de bespreking van het Volmer-Tafel-mechanisme de door-gangsfactor α_H , die uit fig. 3.6 volgt, gebruikt dan kan het verschil tussen de helling van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log J_A$ - curve in fig. 3.5 bij $J_A < 2.5 \text{ mA/cm}^2$ en een helling van 30 mV niet meer op bevredigende wijze verklaard worden.

Stender en Ksenzhek (20) beweren dat tijdens de elektrolyse van een keuzenzoutoplossing een grafietelektrode zich gedraagt als een poreuze elektrode. Zij definiëren een effectieve laagdikte; deze geeft aan hoe groot de indringdiepte van de stroom is.

Voor een elektrode van grafiet met hetzelfde schijnbare soortelijk gewicht als het bij dit onderzoek gebruikte grafiet berekenen zij dat de effectieve laagdikte bij $J_A = 30$ en 300 mA/cm^2 resp. 1.3 en 0.5 mm bedraagt. De effectieve laagdikte neemt toe met afnemen-de stroomdichtheid (20).

Op grond van bovenstaande zou te verwachten zijn dat de gevonden relaties tussen ϵ en t_A (3.1), ϵ en $\log J_A$ (3.2), ϵ en t_g (3.3) en tussen I en t_p (3.4) afhankelijk zouden zijn van de dikte van de grafietelektrode. Dit blijkt echter niet het geval te zijn. Indien uitgegaan wordt van de bewering van Stender en Ksenzhek (20), zijn ook de experimentele gevonden $\epsilon - \log J_A$ - curven (3.2) niet meer te verklaren noch met het Volmer-Tafel- noch met het Volmer-Heyrowsky-mechanisme. Geconcludeerd moet dus worden dat de bewering van Stender en Ksenzhek (20) onjuist is.

Uitgaande van de veronderstelling dat de verouderde grafietelektroden zich tijdens de elektrolyse gedragen analoog aan vrijwel gladde elektroden zijn in deze paragraaf 4.5.4 de experimentele resultaten op zeer bevredigende wijze verklaard. Het elektrolyse-oppervlak wordt gevormd door het uitwendige oppervlak van een oppervlak-kige laag van een grafietelektrode. De poriën van het dieperliggende grafiet dragen vrijwel niet bij tot de elektrolyse-oppervlakte.

4.5.4.1.4 Conclusies

Uit de voorgaande bespreking volgt duidelijk dat de vorming van chloor aan een verouderde grafietelektrode vrijwel uitsluitend geschiedt volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme en dat de Heyrowsky-reactie het $\epsilon - j$ - verband bepaalt. Deze conclusie is wel verras-

send. Ter nadere toelichting worden de argumenten waarop zij berust nog eens samengevat:

- de bedekkingsgraad neemt aanvankelijk wel toe met stijgende stroomdichtheid, doch reeds bij $(\epsilon - \epsilon_{\text{r}}^*) > 100$ mV is hij vrijwel constant geworden, terwijl de stroomdichtheid toch toeneemt;
- daar α_{H} ongeveer gelijk is aan 0.5, zoals uit fig. 3.5 (bij $J_{\text{A}} < 10$ mA/cm²) volgt, is de helling van de $(\epsilon - \epsilon_{\text{r}}^*) - \log J_{\text{A}}$ - curve bij $J_{\text{A}} < 2.5$ mA/cm² in fig. 3.5 niet te verklaren met het Volmer-Tafel-mechanisme;
- zelfs indien uitgegaan wordt van de α -waarde voor een nieuwe grafietelektrode en het Volmer-Tafel-mechanisme het belangrijkste zou zijn, dan zou $\log j / \log J_{\text{A}}$ vrijwel onafhankelijk zijn van de stroomdichtheid J_{A} , hetgeen zeer onwaarschijnlijk is;
- ook alle verdere experimentele resultaten kunnen, zoals zal blijken, op zeer bevredigende wijze verklaard worden met het Volmer-Heyrowsky-mechanisme indien de Heyrowsky-reactie het $\epsilon - j$ - verband bepaalt.

4.5.4.2 Mechanisme van de chloorvorming aan een nieuwe grafietelektrode

Voor de chloorontwikkeling aan een nieuwe grafietelektrode zijn de $\epsilon - \log J_{\text{A}}$ - curven sterk verschillend van die aan een verouderde grafietelektrode (fig. 3.3 en 3.4). De chloorvorming aan een nieuwe grafietelektrode zou plaats kunnen hebben volgens het Volmer-Tafel-mechanisme ofwel volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme, maar dan zouden de kinetische parameters van de Volmer- en/of Heyrowsky-reactie verschillend moeten zijn van die voor een verouderde grafietelektrode.

De $\epsilon - \log J_{\text{A}}$ - curve (fig. 3.3) aan een nieuwe grafietelektrode is van $J_{\text{A}} = 0.4$ tot 40 mA/cm² lineair, wat er op wijst dat bij $J_{\text{A}} < 40$ mA/cm² de reële stroomdichtheid j rechtevenredig is met de geometrische stroomdichtheid J_{A} . De gemeten $\epsilon - \log J_{\text{A}}$ - curve moet dan vrijwel hetzelfde verloop hebben als een theoretische $\epsilon - \log j$ - curve.

Vergelijken we nu de $\epsilon - \log J_{\text{A}}$ - curve van fig.3.3 met de theore- 137

tische curven van fig. 4.10, die berekend zijn voor het Volmer-Tafel-mechanisme, dan blijken zij aanzienlijk te verschillen.

Wordt daarentegen de gevonden $\epsilon - \log J_A$ - curve (fig. 3.3) vergeleken met de theoretische curven van fig. 4.14 voor het Volmer-Heyrowsky-mechanisme, dan blijken enkele theoretische curven een vrijwel analogoos verloop te hebben als de gevonden $\epsilon - \log J_A$ - curve.

Zoals in 4.2.2 vermeld is, is de aard van het oxide op het oppervlak van een nieuwe grafietelektrode verschillend van die van een verouderde grafietelektrode. Dat dit verschil in oxidehuid zo groot zou zijn dat zelfs het reactiemechanisme van de vorming van chloor aan grafiet geheel verschillend zou zijn, lijkt toch wel zeer onwaarschijnlijk. Uit het voorgaande moet derhalve geconcludeerd worden dat ook de vorming van chloor aan nieuwe grafietelektroden tijdens de elektrolyse geschiedt volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme.

Voor een nieuwe elektrode kan de helling van de $\epsilon - \log J_A$ - curve bij $J_A > 1 \text{ mA/cm}^2$ echter niet alleen bepaald zijn door de doorgangsfactor van de Volmer- of Heyrowsky-reactie. Immers zoals uit tabel 3.1 blijkt, is α voor een nieuwe grafietelektrode sterk afhankelijk van de temperatuur: $d\alpha/dT = 0.08 \text{ } ^\circ\text{K}$, terwijl α meestal vrijwel onafhankelijk is van de temperatuur (63).

Volgens Agar en Stout (61) geldt $(d \ln j/dT^{-1})_{\eta} = -E_{A,\eta}/R$; waarin $E_{A,\eta}$ de activeringsenergie is bij constante η . Voor een nieuwe grafietelektrode zou $E_{A,\eta}$ bij 50, 100 en 200 mV gelijk moeten zijn aan resp. 2.3, 4.6 en 11.5 kcal/mol chloor (zie fig. 4.16). Dit is onmogelijk, aangezien $E_{A,\eta}$ juist kleiner moet worden met stijgende overspanning. Bovendien blijkt de geometrische uitwisselingsstroomdichtheid J_0 (tabel 3.1) vrijwel onafhankelijk te zijn van de temperatuur.

Uit bovenstaande volgt dat de α - waarde verkregen voor een nieuwe grafietelektrode niet die van de doorgangsfactor van de Volmer- of Heyrowsky-reactie zijn kan.

Voor de invloed van de temperatuur op de doorgangsfactor en de uitwisselingsstroomdichtheid van de chloorvorming aan een nieuwe grafietelektrode is geen bevredigende verklaring gevonden.

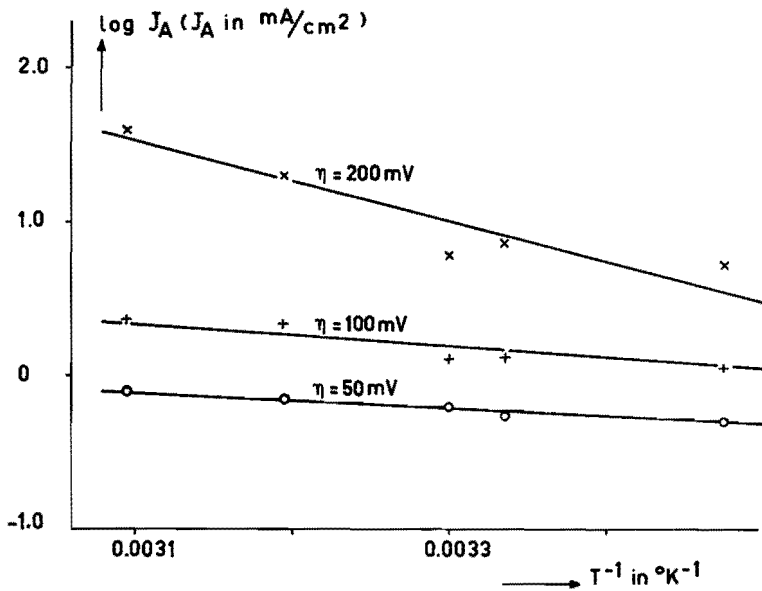


fig. 4.16 $\log J_A$ tegen T^{-1} voor een nieuwe 6.0 mm dikke grafiet-elektrode bij verschillende η .
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

4.5.5 Activeringsenergie, bedekkingsgraad en kinetische parameters

4.5.5.1 Verouderde grafietelektrode

Voor de reacties die tijdens de elektrolytische chloorontwikkeling aan een verouderde grafietelektrode optreden, zijn in het navolgende de kinetische parameters en de activeringsenergie berekend. Bovendien is de bedekkingsgraad door het atomaire chloor θ_r^* van een verouderde grafietelektrode in een bij 1 atmosfeer met chloor verzadigde NaCl-oplossing bepaald.

Uit 4.3.2 en 4.5.4 volgt dat de concentratie van het atomaire chloor en dus ook de bedekkingsgraad door het atomaire chloor van de kristallieten van het grafiet rechtevenredig zijn met $Q_C(0)$. In 4.3.3 is aannemelijk gemaakt dat in een temperatuurgebied van 16 tot 40 °C de evenredigheidsconstante tussen $Q_C(0)$ en de concentratie van het atomaire chloor in het grafiet onafhankelijk is van de tem- 139

peratuur. Vanzelfsprekend moet dan ook de evenredigheidsfactor tussen θ en $Q_C(0)$ van 16 tot 40 $^{\circ}\text{C}$ onafhankelijk zijn van de temperatuur.

4.5.5.1.1 Activeringsenergie

Zoals in 4.5.4 is afgeleid, bepaalt aan een verouderde grafietelektrode de Heyrowsky-reactie het verband tussen potentiaal en stroomdichtheid.

De activeringsenergie is het eenvoudigst te berekenen voor een potentiaal waarbij de kathodische Heyrowsky-reactie te verwaarlozen is t.o.v. de anodische, dus als $j_{a,H} \gg j_{c,H}$. Aangezien de doorgangsfactor van de Heyrowsky-reactie $\alpha_H = 0.5$ (4.5.4) kan uit de verg. 4.40 en 4.47 berekend worden dat bij $\eta = 30$ mV en $T = 298$ $^{\circ}\text{K}$ $j_{a,H}$ minstens een factor 10 groter is dan $j_{c,H}$. Uit verg. 4.40 volgt dan na substitutie van $j_{0,H}$ en $k_{a,H}$:

$$j_H = Fk_{a,H}^{\circ} [\text{Cl}^-]^{\theta} \exp\left(-\frac{\Delta G_{a,H}^{\circ} - \alpha_H F \epsilon_r}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (4.62)$$

Uit deze verg. en uit de definitie van de activeringsenergie (4.4.2) volgt:

$$\ln \frac{j_H}{\theta} = \ln Fk_{a,H}^{\circ} [\text{Cl}^-] - \left(\frac{E_{A,a,H,r} - \alpha_H F \eta}{RT}\right) \quad (4.63)$$

waarin $E_{A,a,H,r}$ = de activeringsenergie van de anodische Heyrowsky-reactie bij ϵ_r .

Aangezien $[\text{Cl}^-]$ vrijwel onafhankelijk is van de temperatuur kan door $[\log(j_H/\theta)]_{\eta}$ grafisch weer te geven als functie van T^{-1} de activeringsenergie $E_{A,a,H,\eta} = E_{A,a,H,r} - \alpha_H F \eta$ bepaald worden.

Nu zijn echter noch de juiste waarde van j noch die van θ bekend. Daarentegen wel de verhouding tussen deze beide, immers θ is recht-evenredig met $Q_C(0)$ (4.5.4.1.1) en, omdat een verouderde grafietelektrode zich vrijwel gedraagt als een gladde elektrode (4.5.4.1.3), mag verondersteld worden dat ook bij $\eta = 30$ mV de evenredigheidsfactor tussen J_A en j onafhankelijk is van de temperatuur.

Vandaar dat door $\log[J_A(T)Q_C(0,313)/J_A(313)Q_C(0,T)]$ grafisch uit te zetten tegen T^{-1} $^{\circ}\text{K}^{-1}$ de gezochte verhouding gevonden kan worden.

En nu zijn $J_A(T)/J_A(313)$ en $Q_C(0,313)/Q_C(0,T)$ grootheden die uit de verrichte experimenten op de volgende wijze af te leiden zijn.

Voor een verouderde grafietelektrode in een bij 1 atmosfeer met Cl_2 verzadigde keukenzoutoplossing is bij $\eta = 30$ mV en bij 16, 25 en 40 °C $\log [J_A(T)/J_A(313)]$ gelijk aan resp. -0.48, -0.34 en 0 (fig. 3.6). De geïnterpoleerde waarde van $\log [J_A(T)/J_A(313)]$ bij 20, 30 en 35 °C is resp. -0.43, -0,24 en -0.13.

Voor verouderde grafietelektroden is $\epsilon - \epsilon_R^*$ bij $J_A = 1$ mA/cm² en bij 16, 25 en 40 °C gemiddeld resp. 34, 21 en 15 mV (3.2). Door interpolatie is $\epsilon - \epsilon_R^*$ bij 20, 30 en 35 °C verkregen; deze bedraagt resp. 28, 19 en 17 mV.

Bij wijze van voorbeeld is voor een verouderde 3.0 mm dikke grafietelektrode in fig. 4.17 de berekende $\log [J_A(T)Q_C(0,313)/J_A(313)Q_C(0,T)]$ grafisch uitgezet tegen T^{-1} in °K⁻¹.

Uit de fig. 3.23, 3.24 en 3.25 blijkt dat bij $0 \text{ mV} < \epsilon - \epsilon^* < 60$ mV de $(\epsilon - \epsilon_R^*) - \log Q_C(0) -$ curve bij 16, 25 en 40 °C een helling heeft van resp. 82, 70 en 68 mV. Uit de gevonden $Q_C(0)$ (fig. 3.26) en $\epsilon - \epsilon_R^*$ bij $J_A = 1$ mA/cm² wordt $Q_C(0)$ bij $\epsilon - \epsilon_R^* = 30$ mV berekend.

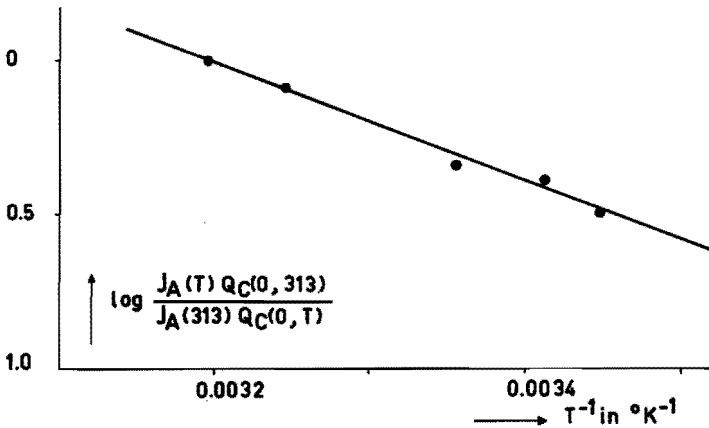


fig. 4.17 $\log \frac{J_A(T)Q_C(0,313)}{J_A(313)Q_C(0,T)}$ tegen T^{-1} voor een verouderde 3.0 mm

dikke grafietelektrode bij $\eta = 30$ mV.

Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 HCl per l, oplossing bij 1 atmosfeer verzadigd met chloor.

Uit de helling van deze curve is de activeringsenergie $E_{A,a,H,\eta}$ bij $\eta = 30$ mV te berekenen. Gemiddeld bedraagt $E_{A,a,H,\eta}$ bij $\eta = 30$ mV, bepaald met behulp van de in fig. 3.26 gegeven resultaten voor de 1.5 mm, 2.0 mm, 3.0 mm (I) en 3.0 mm (II) grafietelektroden, 8.1 ± 0.3 kcal/mol chloor. De dikte van de onderzochte grafietelektroden heeft geen invloed op de verkegen $E_{A,a,H,\eta}$; dit is weer een aanwijzing dat θ evenredig is met $Q_C(0)$.

Nu is bij $\eta = 30$ mV $\alpha_H F \eta = 0.3$ kcal zodat de activeringsenergie van de vorming van chloor aan een verouderde grafietelektrode bij de reversibele potentiaal ϵ_r^* gelijk is aan 8.4 ± 0.3 kcal/mol chloor. Voor de Cl_2 -vorming aan grafiet geven Stender en Ksenzhek (20, 21) ongeveer 12 kcal/mol. Volgens Delahay (74) is de activeringsenergie van een elektrodereactie over het algemeen niet groter dan 10 kcal/mol wat strookt met de voor dit geval gevonden activeringsenergie.

4.5.5.1.2 Bedekkingsgraad

In de onderstaande beschouwing wordt nagegaan hoe groot de bedekkingsgraad is bij ϵ_r^* en bij $\epsilon \gg \epsilon_r^*$. De theoretische samenhang tussen de bedekkingsgraad en de overspanning voor de chloorvorming volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme wordt door verg. 4.55 gegeven. Bij $\epsilon \gg \epsilon_r^*$ kunnen de kathodische Volmer- en Heyrowsky-reactie verwaarloosd worden t.o.v. de anodische. Bovendien wordt verondersteld dat $\alpha_V = \alpha_H$. Verg. 4.55 luidt dan:

$$\theta = \frac{\theta_r^*}{\theta_r^* + \frac{j_{0,H}}{j_{0,V}} (1 - \theta_r^*)} \quad (4.64)$$

Uit de formules voor $j_{0,V}$ en $j_{0,H}$ (4.5.1) kan afgeleid worden dat:

$$\frac{j_{0,H}}{j_{0,V}} = \frac{k_{a,H} \theta_r^*}{k_{a,V} (1 - \theta_r^*)}$$

Invullen in 4.64 levert:

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{k_{a,H}}{k_{a,V}}} \quad (4.65)$$

Voor de elektrochemische waterstofvorming blijkt dat bij een uitwisselingsstroomdichtheid van 10^{-4} mA/cm² de activeringsenergie ongeveer 8 kcal/mol bedraagt en dat bij 10^{-10} mA/cm² de activeringsenergie ongeveer gelijk is aan 21 kcal/mol (63). Ook voor andere redox-reacties blijkt de activeringsenergie toe te nemen met kleinerwordende uitwisselingsstroomdichtheid (63). Aangezien de uitwisselingsstroomdichtheid toeneemt met de snelheidsconstante van de desbetreffende elektrochemische reactie geldt in het algemeen dat de activeringsenergie stijgt met afnemende reactiesnelheidsconstante.

Op dezelfde wijze als $Q_C(0)$ bij $\eta = 30$ mV berekend is (4.5.5) wordt $Q_C(0)$ bij ϵ_r^* bepaald. Als de gemiddelde waarde van $Q_C(0,313)/Q_C(0,T)$ bij ϵ_r^* en bij resp. 16, 20, 25, 30, 35 en 40 °C is gevonden resp. 0.85, 1.15, 0.98, 0.96, 1.00. Uit deze resultaten blijkt dat $Q_C(0)$ bij ϵ_r^* onafhankelijk is van de temperatuur.

Zoals uit de fig. 3.23, 3.24 en 3.25 blijkt geldt dit ook voor de verhouding tussen de grenswaarde van $Q_C(0)$ bij $\epsilon \gg \epsilon_r^*$ en $Q_C(0)$ bij ϵ_r^* zodat $Q_C(0)$, en dus ook θ , eveneens bij $\epsilon \gg \epsilon_r^*$ vrijwel onafhankelijk is van de temperatuur.

Uit verg. 4.65 volgt dan dat $k_{a,H}$ en $k_{a,V}$ óf op dezelfde wijze variëren met de temperatuur óf dat $k_{a,H} \ll k_{a,V}$.

Zou $k_{a,H} \ll k_{a,V}$ zijn dan zou θ bij $\epsilon \gg \epsilon_r^*$ vrijwel gelijk aan 1. Uit de fig. 3.23, 3.24 en 3.25 blijkt dat $Q_C(0)$ bij $\epsilon \gg \epsilon_r^*$ gedeeld door $Q_C(0)$ bij ϵ_r^* gemiddeld 11 bedraagt. Aangezien dit eveneens geldt voor θ , zou θ_r^* gelijk moeten zijn aan 0.09. Door vergelijking van fig. 4.11 met de fig. 3.23, 3.24 en 3.25 zien we dat $j_{0,V}/j_{0,H} > 10$. In 4.6.2 is afgeleid dat $j_{0,V}/j_{0,H}$ ongeveer 20 bedraagt.

Uit de definities van $j_{0,V}$ en $j_{0,H}$ (4.5.1) en indien $\alpha_V = \alpha_H$ volgt dat

$$\frac{j_{0,V}}{j_{0,H}} = \frac{k_{a,V}(1 - \theta_r^*)}{k_{a,H}\theta_r^*}$$

Zou $\theta_r^* = 0.09$ zijn dan zou $k_{a,V}/k_{a,H}$ ongeveer 2 bedragen. Dit is echter in strijd met de veronderstelling dat $k_{a,H} \ll k_{a,V}$, zodat deze mogelijkheid vervalt.

Uit bovenstaande moet dan uiteraard geconcludeerd worden dat $k_{a,H}$ en $k_{a,V}$ op dezelfde wijze variëren met de temperatuur. Op grond van de conclusie die in voorgaande geformuleerd is over het verband tussen reactiesnelheidsconstante en activeringsenergie volgt, dat $k_{a,H}$ en $k_{a,V}$ vrijwel aan elkaar gelijk moeten zijn. Uit verg. 4.65 volgt dan dat θ bij $\epsilon \gg \epsilon_r^* 0.5$ bedraagt. Nu is, zoals reeds in bovenstaande vermeld is, $Q_C(0)$ bij $\epsilon \gg \epsilon_r^*$ gedeeld door $Q_C(0)$ bij ϵ_r^* gelijk aan 11. De bedekkingsgraad θ is evenredig met $Q_C(0)$ zodat $\theta_r^* = 0.05$.

4.5.5.1.3 Uitwisselingsstroomdichtheid

In het navolgende wordt de uitwisselingsstroomdichtheid bepaald. Indien J_A evenredig is met j volgt uit de verg. 4.40 en 4.53 dat:

$$J_A = 2 J_{0,H} \left[\frac{\theta}{\theta_r^*} \exp\left(\frac{\alpha_H F \eta}{RT}\right) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_r^*} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_H) F \eta}{RT}\right) \right] \quad (4.66)$$

Zoals in 4.5.4 vermeld is, bedraagt $\alpha_H = 0.5$. Voor een verouderde 3.0 mm dikke grafietelektrode in een bij 1 atmosfeer met chloor verzadigde NaCl-oplossing is bij $\eta = 30$ mV en 25 °C $J_A = 2.5$ mA/cm² (fig. 3.6). De gemiddelde waarde van $Q_C(0)$ bij $\epsilon - \epsilon_r^* = 30$ mV gedeeld door $Q_C(0)$ bij ϵ_r^* , bepaald uit de gemiddelde helling van de $(\epsilon - \epsilon_r^*) - \log Q_C(0) -$ curven (3.6.3), bij 25 °C bedraagt 2.7. Na invullen van bovenstaande grootheden in verg. 4.66 volgt dat bij 25 °C $J_{0,H} = 0.27 \pm 0.03$ mA/cm².

In 4.5.4.1.3 is afgeleid dat het elektrolyse-opervlak vrijwel uitsluitend wordt gevormd door het uitwendig oppervlak van een grafietelektrode. Uit 4.1.3 volgt dat slechts een gering deel van het inwendige oppervlak een bijdrage kan leveren tot de ruwheidsfactor r_g ; dit in tegenstelling met de beide andere ruwheidsfactoren. Aangenomen mag dus worden dat de oppervlakte $A'_g = A_r$ gelijk is aan de elektrolyse-opervlakte.

Aangezien voor een verouderde grafietelektrode $r_g = 30$ (tabel 4.1), dan volgt uit de waarde van $J_{0,H}$ dat $j_{0,H} = (9 \pm 2) \times 10^{-3}$ mA/cm².

Deze waarde kan met gegevens uit de literatuur vergeleken worden. V.V. Stender en O.S. Ksenzhek (20) hebben bepaald de uitwisselingsstroomdichtheid van de chloorvorming aan grafietelektroden, die vooraf gedurende in totaal ongeveer 72 h in een oplossing van 5 M

NaCl en 0.016 M HCl anodisch belast zijn geweest. Indien de dubbellaagcapaciteit C_d per cm^2 reëel grafietoppervlak 15 - 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ is, vonden zij $0.5 \times 10^{-4} \text{ mA}/\text{cm}^2$ als de meest waarschijnlijke waarde van de uitwisselingsstroomdichtheid van de chloorvorming aan grafiet. Deze is een factor 18 kleiner dan de in dit proefschrift gevonden waarde.

De boven gevonden $j_{0,H}$ is in het geheel niet in overeenstemming met de waarde die uit de door Drossbach e.a. (22,23) opgegeven geometrische uitwisselingsstroomdichtheid en dubbellaagcapaciteit per cm^2 geometrisch grafietoppervlak berekend kan worden.

Met behulp van impedantiemetingen hebben Drossbach e.a. (22,23) de uitwisselingsstroomdichtheid van de chloorvorming aan grafiet bepaald. Nemen we aan dat de capaciteit van de dubbellaag per cm^2 reëel grafietelektrode-oppervlak gelijk is aan $17.4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (dit is de waarde die ook in 4.1.3 aangenomen is), dan volgt uit hun resultaten dat de reële uitwisselingsstroomdichtheid j_0 voor de chloorvorming aan een grafietelektrode in 2 M HCl gelijk is aan $2.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Uit de door Drossbach e.a. opgegeven helling van de $\epsilon - \log J_A$ - curve voor de chloorvorming aan een grafietelektrode blijkt dat de door hen gebruikte grafietelektroden waarschijnlijk niet of slechts korte tijd anodisch belast zijn geweest (tabel 3.1). Dit blijkt ook uit hun resultaten van de meting van de wisselstroomimpedantie .

In fig. 3.17 is in een Argand-diagram uitgezet de impedantie van de wisselstroom van een nieuwe grafietelektrode bij belasting met verschillende J_A . Deze resultaten zijn analoog aan die van Drossbach c.s. Uit 4.1.1 en fig. 4.2 volgt dat een nieuwe grafietelektrode zich analoog aan een poreuze elektrode gedraagt. De impedantie van de wisselstroom wordt dan bij $J_A < 2.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ voornamelijk bepaald door de capaciteit van de dubbellaag en bij $J_A > 11 \text{ mA}/\text{cm}^2$ door de snelheid van de elektrode reactie. Dit laatste wordt door het navolgende ondersteund.

In fig. 4.18 is voor $J_A = 22, 33$ en $44 \text{ mA}/\text{cm}^2$ $(Z_e')^2$ grafisch uitgezet tegen $2\pi f(Z_e'')^2$ waarin $(Z_e')^2 = |Z_e|^2 \cos 2\phi$ en $(Z_e'')^2 = |Z_e|^2 \sin 2\phi$. Bij de meetpunten voor $J_A = 22 \text{ mA}/\text{cm}^2$ zijn de bijbehorende frequenties in Hz vermeld.

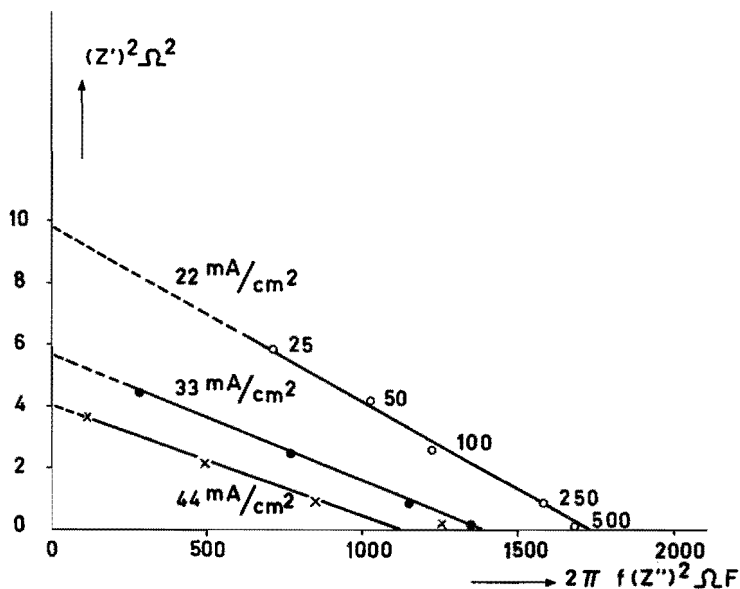


fig. 4.18 $(Z_e')^2$ tegen $2\pi f(Z_e'')^2$ voor een nieuwe 6.0 mm dikke grafietelektrode bij 25°C en verschillende J_A .
 Elektrolyt: 4 mol NaCl + 1 mol HCl per l.

De in fig. 4.18 weergegeven betrekking blijkt dus aan een lineair verband te voldoen. Volgens 4.1.1 is dan de impedantie bepaald door een elektrode-reactie.

Uit fig. 4.18 kan volgens 4.1.1 wel R_Z^* en C_d^* bepaald worden, echter niet elk van deze grootheden afzonderlijk, zodat evenmin uit deze experimenten de uitwisselingsstroomdichtheid berekend kan worden. Uit analoge resultaten als in fig. 3.17 gegeven zijn, hebben Drossbach e.a. (22,23) wel de Faraday-impedantie en hieruit de uitwisselingsstroomdichtheid berekend, hetgeen toch onmogelijk kan.

4.5.5.1.4 Conclusies

De voornaamste conclusies die in deze paragraaf zijn getrokken over de chloorvorming aan een verouderde grafietelektrode zijn:

- de activeringsenergie van de anodische Heyrowsky-reactie bij de reversibele potentiaal ϵ_r^* bedraagt $8.4 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$;

- de doorgangsfactor van de Heyrowsky-reactie $\alpha_H = 0.5$ en wel onafhankelijk van de temperatuur;
- de bedekkingsgraad θ_r^* van een verouderde grafietelektrode in een bij 1 atmosfeer met chloor verzadigde NaCl-oplossing is 0.05;
- de elektrolyse-oppervlakte van een verouderde grafietelektrode met een geometrisch oppervlak van 1 cm^2 bedraagt 30 cm^2 ;
- de geometrische uitwisselingsstroomdichtheid $J_{0,H}$ van de Heyrowsky-reactie bedraagt $0.27 \pm 0.03 \text{ mA/cm}^2$ bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- de reële uitwisselingsstroomdichtheid $j_{0,H} = (9 \pm 2) \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.5.2 Nieuwe grafietelektrode

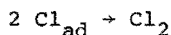
Zoals in 4.5.4.2 toegelicht is, wordt het chloor aan een nieuwe grafietelektrode ook gevormd volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme. Uit fig. 3.35 blijkt dat aan een nieuwe grafietelektrode na het stoppen van de anodische belasting met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ nog chloor gevormd wordt. Hieruit volgt dat de concentratie van het chloor in het grafiet, en dus ook de bedekkingsgraad θ , bij $\epsilon \gg \epsilon_r^*$ groter is dan bij ϵ_r^* . Zoals in 4.5.3 vermeld is, is dan $j_{0,V}/j_{0,H} > 1$. Indien aangenomen mag worden dat voor een nieuwe grafietelektrode $\theta_r^* \leq 0.05$, dit is θ_r^* voor een verouderde grafietelektrode, dan kan uit de gevonden $\epsilon - \log J_A$ - curven (fig. 3.3) en de theoretische curven (fig. 4.14) voor het Volmer-Heyrowsky-mechanisme afgeleid worden dat $1 < j_{0,V}/j_{0,H} < 10$ is.

Uit tabel 3.1 volgt dat de uitwisselingsstroomdichtheid J_0 van de chloorvorming aan een nieuwe grafietelektrode slechts ongeveer 0.5% toeneemt per graad temperatuurstijging. Bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bedraagt $J_0 = 0.25 \text{ mA/cm}^2$, hieruit kan met behulp van de ruwheidsfactor $r_g = 2$ (tabel 4.1) berekend worden dat bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $j_0 = 0.12 \text{ mA/cm}^2$.

4.6 Chloorvorming aan een grafietelektrode zonder stroomdoorgang

4.6.1 Volmer-Heyrowsky-mechanisme

De bruto-reactie van de vorming van chloor uit atomair chloor is:



In 4.5.4 is reeds geconcludeerd dat de vorming van chloor tijdens de elektrolyse zowel aan een verouderde als aan een nieuwe grafiet- 147

elektrode geschiedt volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme. Vanzelfsprekend zal dan ook de vorming van chloor aan een grafietelektrode na het stoppen van de elektrolyse volgens dit reactiemechanisme plaatshebben. Bovendien blijkt in 4.6.2 dat de experimentele resultaten weergegeven in 3.9, 3.10 en 3.11 op zeer bevredigende wijze verklaard kunnen worden.

Derhalve is in het navolgende voor de nagasontwikkeling van moleculair chloor slechts de samenhang tussen de stroomdichtheid, potentiaal en bedekkingsgraad voor het Volmer-Heyrowsky-mechanisme afgeleid. Daarbij is gebruikt gemaakt van een publicatie van Vetter (74) waarin een analoog probleem, nl. de nagasontwikkeling van moleculaire waterstof aan Pd (75), wordt besproken.

Tijdens de nagasontwikkeling van moleculair chloor is er geen stroomdoorgang zodat

$$j = j_H + j_V = 0 \quad (4.67)$$

Volgens Vetter (74) stelt zich dan een mengpotentialiaal in, die restoverspanning η_n genoemd wordt.

Met behulp van de verg. 4.39 en 4.40 van resp. de Volmer- en de Heyrowsky-reactie en verg. 4.67 wordt voor de nagasontwikkeling van moleculair chloor een verband tussen de bedekkingsgraad θ en $\eta_n = \epsilon - \epsilon_r^*$ zonder stroomdoorgang verkregen. Indien $\alpha_V = \alpha_H$ luidt deze:

$$\theta = \frac{j_{0,V} - j_{0,H} \exp\left(-\frac{F\eta_n}{RT}\right)}{j_{0,V} - j_{0,H} \frac{1 - \theta_r^*}{\theta_r^*} + \left(\frac{1 - \theta_r^*}{\theta_r^*} j_{0,V} - j_{0,H}\right) \exp\left(-\frac{F\eta_n}{RT}\right)} \quad (4.68)$$

De nagassnelheid van het moleculaire chloor is evenredig met j_H . Uit verg. 4.40 van de Heyrowsky-reactie volgt door substitutie van η door η_n dat:

$$j_H = j_{0,H} \left[\frac{\theta}{\theta_r^*} \exp\left(\frac{\alpha_H F \eta_n}{RT}\right) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_r^*} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) F \eta_n}{RT}\right) \right] \quad (4.69)$$

Met behulp van de verg. 4.68 en 4.69 is nu de samenhang tussen j_H , η_n en θ te berekenen. Dit is gedaan voor $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$, waarbij aangenomen is dat $\alpha_V = \alpha_H = 0.5$.

In fig. 4.19 is de berekende samenhang tussen η_n en $\log \frac{j_H}{j_{0,H}}$ grafisch uitgezet. In fig. 4.20 is het uit de verg. 4.68 en 4.69 berekende verband tussen η_n en $\log \theta/\theta_r^*$ grafisch weergegeven.

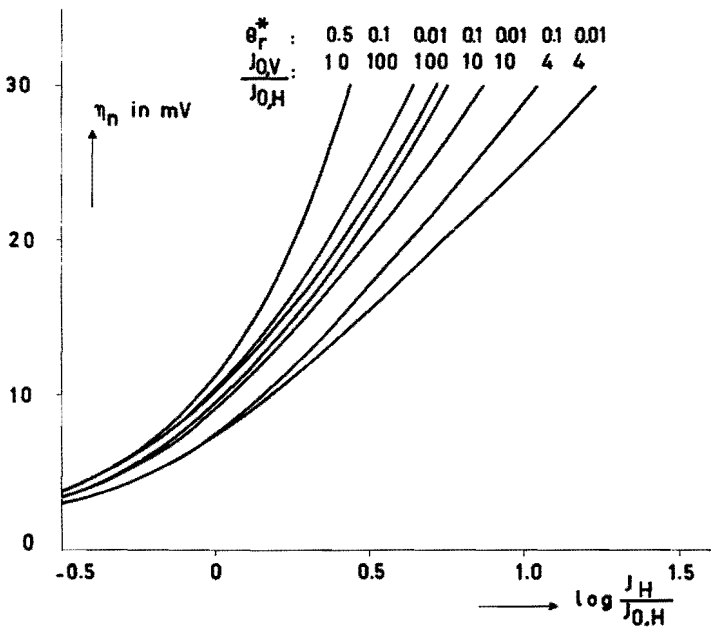


fig. 4.19 η_n tegen $\log (j_H/j_{0,H})$ voor de chloorvorming zonder stroomdoorgang volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme bij $298 \text{ }^\circ\text{K}$, verschillende θ_r^* en $j_{0,V}/j_{0,H}$. Verondersteld: $\alpha_V = \alpha_H = 0.5$.

In fig. 4.21 is het eveneens uit de verg. 4.68 en 4.69 berekende verband tussen $j_H/j_{0,H}$ en $(\theta - \theta_r^*)/\theta_r^*$ grafisch uitgezet. In deze figuur zijn de bij de berekende punten behorende η_n - waarden vermeld. De relatie tussen $\eta_n(0)$ en η blijkt voor de bepaling van $j_{0,V}/j_{0,H}$ (4.6.2) van belang te zijn. Dit verband wordt in het onderstaande voor een aantal gevallen gegeven.

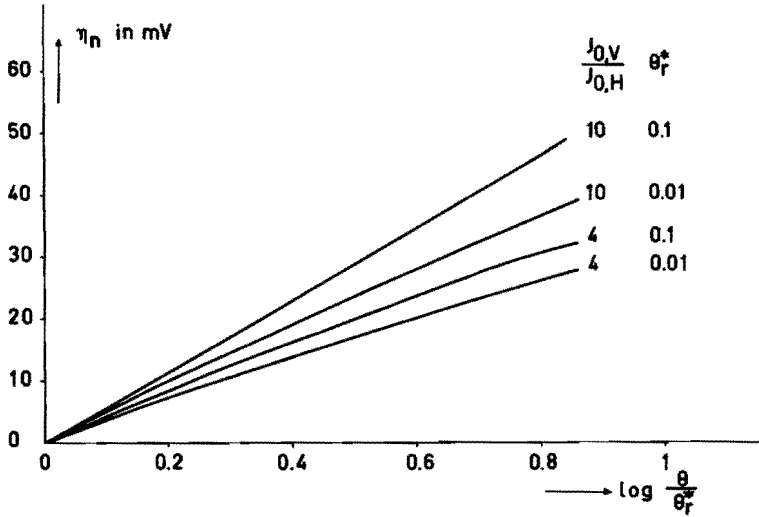


fig. 4.20 η_n tegen $\log(\theta/\theta_r^*)$ voor de chloorvorming zonder stroomdoorgang volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme bij 298 °K, verschillende θ_r^* en $j_{0,V}/j_{0,H}$.
Verondersteld: $\alpha_V = \alpha_H = 0.5$.

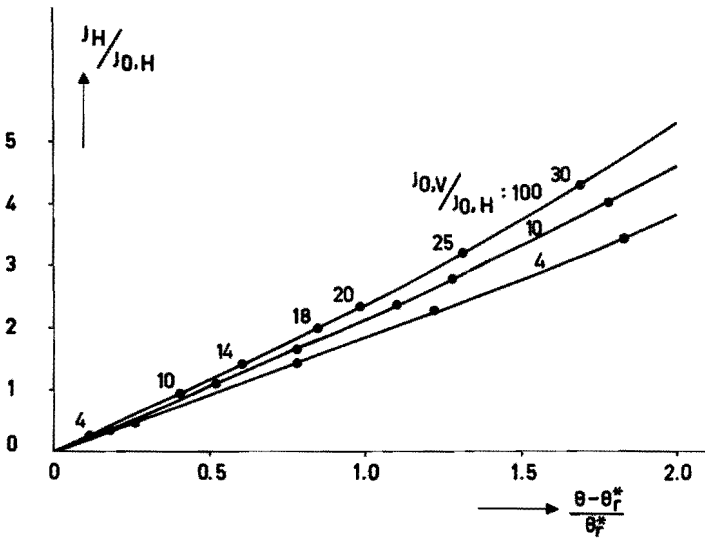


fig. 4.21 $j_H/j_{0,H}$ tegen $(\theta - \theta_r^*)/\theta_r^*$ voor de chloorvorming zonder stroomdoorgang volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme bij 298 °K, $\theta_r^* = 0.1$ en verschillende $j_{0,V}/j_{0,H}$.
Verondersteld: $\alpha_V = \alpha_H = 0.5$.

Bij stroomdoorgang is in stationaire toestand de overspanning η en de bedekkingsgraad θ voor een elektrode constant. Tijdens stroomdoorgang is $j_V = j_H$. Na het uitschakelen van de stroom is bij dezelfde bedekkingsgraad $j_V = -j_H$. Uit de verg. 4.39 en 4.40 voor j_V resp. j_H en verg. 4.67 volgt, na eliminatie van θ en indien $\alpha_V = \alpha_H$, dat:

$$\exp\left(-\frac{F\eta_n(0)}{RT}\right) = \frac{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{j_{0,V}}{j_{0,H}} + \frac{j_{0,H}}{j_{0,V}} \right) \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{j_{0,V}}{j_{0,H}} + \frac{j_{0,H}}{j_{0,V}} \right)} \quad (4.70)$$

Uit verg. 4.70 volgt dat bij een bepaalde $j_{0,V}/j_{0,H}$ $\eta_n(0)$ een grenswaarde heeft en dat deze grenswaarde van $\eta_n(0)$ toeneemt met stijgende $j_{0,V}/j_{0,H}$. Bij 25 °C is de grenswaarde van $\eta_n(0)$ gelijk aan $0.060 \log \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{j_{0,V}}{j_{0,H}} + \frac{j_{0,H}}{j_{0,V}} \right) \right\}$. In fig. 4.22 is $\eta_n(0)$ bij $T = 298$ °K, berekend met verg. 4.70, grafisch uitgezet tegen η voor $j_{0,V}/j_{0,H} = 4, 10$ of 100 . Deze theoretische curven zullen in 4.6.2 vergeleken worden met de gevonden curven.

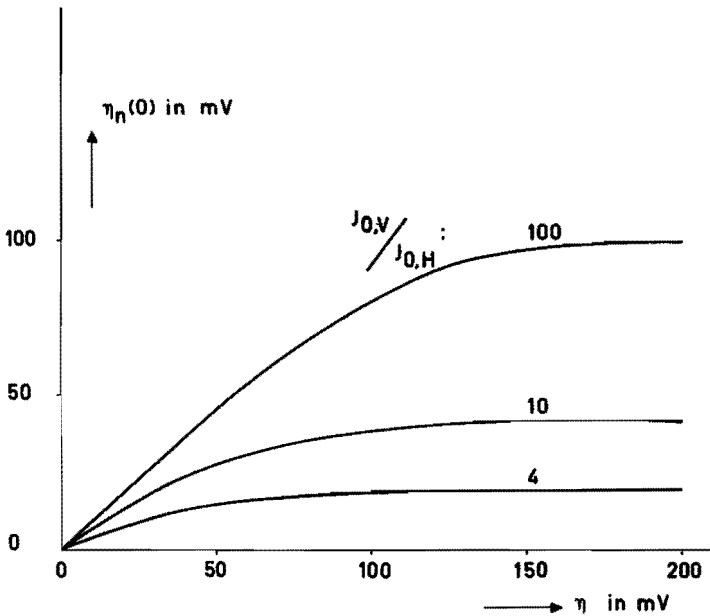


fig. 4.22 $\eta_n(0)$ tegen η voor de chloorvorming volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme bij 298 °K en verschillende $j_{0,V}/j_{0,H}$.

4.6.2 Vergelijking van de experimentele gegevens met de theorie

Nagegaan wordt hoe groot de verhouding van de uitwisselingsstroomdichtheden van de Volmer- en de Heyrowsky-reactie is voor de grafietelektroden van 100 cm^2 , die bij de nagasexperimenten gebruikt zijn en voor een 60 mm dikke verouderde grafietelektrode van 0.90 cm^2 die gedurende ongeveer 2000 h verouderd is op de in 2.1.1 beschreven wijze.

Door lineaire extrapolatie van de $\eta_n^{-1} - t_n^{\frac{1}{2}}$ - curve naar $t_n = 0$ is in 3.10 $\eta_n(0)$ bepaald. Dat deze extrapolatie ter bepaling van $\eta_n(0)$ juist is, wordt ondersteund door de volgende argumenten:

- bij extrapolatie van de $\eta_n - v$ - curve (fig. 3.42) naar $v(J_A)$ volgens de theoretische curven van fig. 4.19 is de orde van grootte van $\eta_n(0)$ juist;
- de experimentele $\eta_n(0) - \eta$ - curven (fig. 3.41) hebben een analoog verloop als de theoretische (fig. 4.22).

Uit fig. 3.42 blijkt dat voor een 0.90 cm^2 grafietelektrode, die op de in 2.1 beschreven wijze verouderd is, de grenswaarde van $\eta_n(0)$ ongeveer 60 mV bedraagt. Uit verg. 4.70 volgt dan dat voor deze grafietelektrode $j_{0,V}/j_{0,H}$ ongeveer 20 is, hetgeen in overeenstemming is met de conclusie dat het $\epsilon - j$ - verband bepaald wordt door de Heyrowsky-reactie (4.5.4).

Voor de verouderde grafietelektrode, die bij de nagasexperimenten gebruikt is en die bij 25°C met $J_A = 45 \text{ mA/cm}^2$ belast is geweest, bedraagt volgens 3.10 $\eta_n(0)$ ongeveer 26 mV. De verhouding van $j_{0,V}/j_{0,H}$ berekend met verg. 4.70 is dan 6.

Vergelijken we de gevonden $\eta_n - \log v$ - curve (fig. 3.42) met de theoretische $\eta_n - \log j_H/j_{0,H}$ - curven (fig. 4.20) dan blijkt de orde van grootte van de gevonden waarde van $j_{0,V}/j_{0,H}$ juist te zijn. Bovendien kunnen we hieruit afleiden dat $\theta_r^* \leq 0.1$.

De verouderde grafietelektrode die bij de nagasmetingen gebruikt is, blijkt zich te gedragen als een vrijwel nieuwe grafietelektrode (4.5.5.2). Een verklaring voor dit gedrag is in het volgende gegeven.

Na een periode van 4 tot 6 h anodisch belasten werd de verouderde grafietelektrode die bij de nagasexperimenten gebruikt is in 5 M

NaCl geplaatst. Deze grafietelektrode is dan nog steeds bedekt met een stabiele zuurstofhuid (4.1.2); immers de aard van het oppervlak van een nieuwe grafietelektrode blijkt eerst na een vrijwel continue belasting van ongeveer 100 h met $J_A = 30 \text{ mA/cm}^2$ bij 25°C aanzienlijk te veranderen (4.1.2).

Lineaire extrapolatie van de $\eta_n^{-1} - t_n^{\frac{1}{2}}$ - curve blijkt niet steeds toegepast te kunnen worden (3.10). Uit fig. 3.40 blijkt dat lineaire extrapolatie van de $\eta_n^{-1} - t_n^{\frac{1}{2}}$ - curve voor een nieuwe grafietelektrode een negatieve $\eta_n(0)$ geeft. Theoretisch moet echter $\eta_n(0)$ steeds positief zijn, zodat geconcludeerd moet worden dat bij een nieuwe grafietelektrode nog andere factoren optreden die het verband tussen η_n en t_n beïnvloeden dan bij een verouderde grafietelektrode. Deze factoren zijn waarschijnlijk de bedekking van het oppervlak met een stabiele zuurstofhuid (4.1.2) en/of het optreden van concentratiepolarisatie tengevolge van de verarming aan Cl^- -ionen aan het elektrode-oppervlak.

Is de overspanning η van verouderde grafietelektroden groter dan 150 mV dan treedt ook een afwijking van het lineaire verband tussen η_n^{-1} en $t_n^{\frac{1}{2}}$ op (3.10). Dit zal waarschijnlijk te wijten zijn aan het optreden van concentratiepolarisatie.

In het navolgende worden de relaties tussen nagassnelheid, potentiaal en nagastijd besproken. De nagassnelheid van een met chloor beladen grafietelektrode wordt bepaald óf door de aan het oppervlak optredende reacties óf door de diffusie van het atomair chloor uit het grafiet óf door beide.

Voor de verouderde grafietelektroden die bij de nagasexperimenten gebruikt zijn blijkt dat, zoals in bovenstaande reeds afgeleid is, $j_{0,V}/j_{0,H} = 6$ en $\theta_r^* \leq 0.1$. Bovendien is tijdens het nagassen η_n steeds kleiner dan 30 mV. Uit fig. 4.21 volgt dan dat j_H vrijwel lineair toeneemt met $(\theta - \theta_r^*)/\theta_r^*$, zodat:

$$j_H = j_{0,H} \frac{\theta - \theta_r^*}{\theta_r^*} m$$

waarin:

$$m = \frac{d \frac{j_H}{j_{0,H}}}{d \frac{\theta - \theta_r^*}{\theta_r^*}}$$

Het aantal mol chlooratomen dat per s en per cm^2 reëel grafietoppervlak een met chloor beladen grafietelektrode verlaat is volgens definitie gelijk aan de flux $\phi_{\text{Cl}}(0,t)$.

Voor een met chloor verzadigde NaCl-oplossing is $c'(0,\infty)$ gelijk aan de atomaire chloorconcentratie op het oppervlak van het grafiet bij ϵ_r^* . Uit 4.3.2 volgt dat het aannemelijk is dat de c' -termen evenredig zijn met de c -termen en aangezien de θ -termen evenredig zijn met de overeenkomstige c' -termen (4.5.4) volgt uit bovenstaande dat:

$$\phi_{\text{Cl}}(0,t) = \frac{j_{\text{H}}}{F} = \frac{j_{0,\text{H}}^m}{F c(0,\infty)} \{c(0,t) - c(0,\infty)\} = k^* \{c(0,t) - c(0,\infty)\}$$

waarin:

$$k^* = \frac{j_{0,\text{H}}^m}{F c(0,\infty)}$$

In 4.3.2 is afgeleid dat een met chloor beladen grafietelektrode zich tijdens het kathodisch strippen gedraagt als een met chloor beladen ideale grafietelektrode met een concentratieverloop als in fig. 4.6 door curve b weergegeven. Op overeenkomstige wijze zal een met chloor beladen grafietelektrode zich tijdens het nagassen gedragen. Tijdens het begin van de diffusie is slechts van belang het gebied waarin $c(x,0)$ onafhankelijk is van x . De oplossing van de tweede wet van Fick (verg. 4.11) met bovenstaande voorwaarden is door verg. 4.19 weergegeven.

In fig. 4.5 is $\log \left[\frac{c(0,t) - c(0,\infty)}{c_0 - c(0,\infty)} \right]$ grafisch weergegeven tegen $\log (k^{*2}t/D)$ zoals dit verband uit de theorie volgt. Experimenteel blijkt dat de $\log v - \log t_n$ -curven (fig. 3.37) tijdens het nagassen een hieraan analoog verloop vertonen. Aangezien $v/v(0)$ rechtevenredig is met $j_{\text{H}}/j_{\text{H}}(j = 0, t_n = 0)$ is $v/v(0)$ rechtevenredig met $\{c(0,t) - c(0,\infty)\} / \{c_0 - c(0,\infty)\}$.

Uit het voorgaande volgt dat de nagassnelheid bepaald wordt zowel door de aan het oppervlak optredende reacties als door de diffusie van het atomair chloor in grafiet. Zou immers uitsluitend de laatste de nagassnelheid bepalen dan zou v evenredig zijn met $t_n^{-\frac{1}{2}}$ (4.3.1), hetgeen dus niet het geval blijkt te zijn.

Onderstaand wordt nagegaan of de grootheden die het verband tussen v en t_n bepalen, berekend kunnen worden. Uit het verloop van

de $v - t_n$ - curve (fig. 3.36) is $v(0)$ vrijwel gelijk aan $v(J_A)$. Uit 3.9 blijkt dat $v(10)/v(0)$ bij 25 °C gemiddeld 0.37 bedraagt. Aangezien $v/v(0)$ rechtevenredig is met $\{c(0,t) - c(0,\infty)\} / \{c_0 - c(0,\infty)\}$ volgt uit fig. 4.5 dat $k^{*2}/D = 0.13 \text{ s}^{-1}$.

Nagegaan wordt of k^{*2}/D ook nog op een andere wijze bepaald kan worden. Uit verg. 4.23 kan een relatie voor $D(T)$ afgeleid worden. Hieruit en uit de definitie van k^* volgt dat:

$$\frac{k^{*2}}{D} = \frac{P(T)^2 r^2 c_0^2 m^2 j_{0,H}^2}{\pi c(0,\infty)^2} \quad (4.71)$$

Nu is bij 298 °K en $J_A = 11 \text{ mA/cm}^2$:

$$c_0 = 10 c(0,\infty) \quad (\text{fig. 3.24})$$

$$P(298) = 0.0085 \text{ cm}^2/\text{mA s}^{3/2} \quad (\text{fig. 3.31})$$

$$j_{0,H} = \frac{j_{0,H}}{r} = \frac{0.27}{r} \text{ mA/cm}^2 \quad (4.5.5.1.3)$$

en aangezien $j_{0,V}/j_{0,H} = 20$ (4.6.2) volgt uit fig. 4.21 dat $m = 2.3$.

Invullen van de waarden van bovengenoemde grootheden in verg. 4.71 levert $k^{*2}/D = 0.06 \text{ s}^{-1}$. Deze blijkt in dezelfde orde van grootte te zijn als $k^{*2}/D = 0.13 \text{ s}^{-1}$, die met behulp van de nagasexperimenten bepaald is.

In onderstaande wordt onderzocht of k^{*2}/D bepaald uit de nagasexperimenten en k^{*2}/D bepaald uit de kathodische experimenten op dezelfde wijze van de temperatuur afhangen.

Uit de in 3.9 gegeven waarden van $v(10)/v(0)$, en uit fig. 4.5 kan afgeleid worden dat

$$\frac{(k^{*2}/D)_{313}}{(k^{*2}/D)_T}$$

bij $T = 313, 298$ en 289 °K gelijk is aan resp. 1, 3.5 en 4.8.

Indien de temperatuurscoëfficiënt van k^* en $j_{0,H}$ dezelfde zijn dan is

$$\frac{(k^{*2}/D)_{T_1}}{(k^{*2}/D)_{T_2}} = \exp \left[(-2E_{A,a,H,r} + E_{A,D}) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (4.72)$$

Nu is $E_{A,a,H,r} = 8.4$ kcal/mol (4.5.5) en $E_{A,D} = 4.5$ kcal/mol (4.3.3). Door de waarde van bovengenoemde grootheden in verg. 4.72 te substitueren kan berekend worden dat

$$\frac{(k^{*2}/D)_{313}}{(k^{*2}/D)_T}$$

bij $T = 313, 298$ en 289 °K gelijk is aan resp. 1, 2.7 en 5.2. Er blijkt dus een redelijke overeenstemming te bestaan.

Uit fig. 3.40 blijkt dat er een lineair verband bestaat tussen η_n^{-1} en $t_n^{\frac{1}{2}}$. Dit kan op de volgende wijze worden verklaard.

In deze paragraaf is er reeds op gewezen dat het verloop van de $\log v - \log t_n$ - curve analoog is aan de in fig. 4.5 weergegeven $\log \{c(0,t) - c(0,\infty)\} / \{c_0 - c(0,\infty)\} - \log t_n$ - curve.

Nu is c rechtevenredig met θ (4.5.4) en dus alle hieraan overeenkomende c - termen evenredig met de betreffende θ 's. Derhalve is

$$\frac{c(0,t) - c(0,\infty)}{c_0 - c(0,\infty)} = \frac{\theta - \theta_r^*}{\theta(J_A) - \theta_r^*}$$

zodat ook de samenhang tussen $\{\theta - \theta_r^*\} / \{\theta(J_A) - \theta_r^*\}$ en t_n berekend kan worden.

Zoals uit fig. 4.20 blijkt, neemt η_n bij $\eta_n < 30$ mV voor $j_{0,V}/j_{0,H} = 6$ en $\theta_r^* \leq 0.1$ lineair toe met $\log(\theta/\theta_r^*)$. Vandaar dat in fig. 4.23 het berekende verband tussen $\{\log(\theta/\theta_r^*)\}^{-1}$ en $t_n^{\frac{1}{2}}$ grafisch weergegeven voor $k^{*2}/D = 0.13$ s⁻¹, $\theta_r^* = 0.05$ en $\theta(J_A) = 0.2, 0.5$ of 0.9 . Uit fig. 4.23 blijkt dat $\{\log(\theta/\theta_r^*)\}^{-1}$ lineair toeneemt met $t_n^{\frac{1}{2}}$ en dat de helling groter wordt met stijgende $\theta(J_A)$.

Aangezien bij η_n bij $\eta_n < 30$ mV voor $j_{0,V}/j_{0,H} = 6$ en $\theta_r^* \leq 0.1$ lineair toeneemt met $\log(\theta/\theta_r^*)$ (fig. 4.20) en $\theta(J_A)$ met toenemende stroomdichtheid J_A stijgt (4.5.4), volgt niet slechts dat de gevonden samenhang tussen η_n^{-1} en $t_n^{\frac{1}{2}}$ in overeenstemming is met de verklaring die voor het nagassen gegeven is doch ook dat de lineaire extrapolatie van de experimenteel gevonden $\eta_n^{-1} - t_n^{\frac{1}{2}}$ - curve naar $t_n = 0$ (fig. 3.40) juist is.

Uit de voorgaande bespreking volgt dat de nagasselheid bepaald **156** wordt zowel door de aan het oppervlak optredende reacties van de

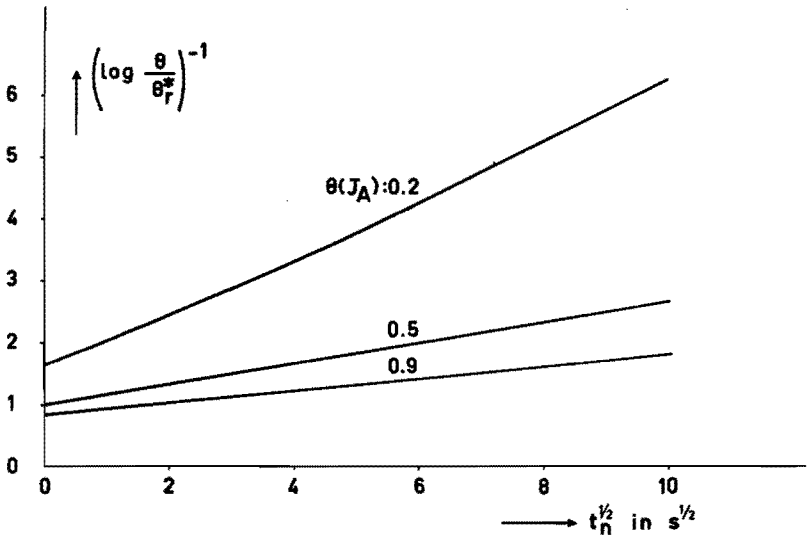


fig.4.23 $\left(\text{Log} \frac{\theta}{\theta_r^*}\right)^{-1}$ tegen $t_n^{1/2}$ voor de chloorvorming zonder stroomdoorgang aan een verouderde grafietelektrode bij 298 °K, $k^{*2}/D = 0.13 \text{ s}^{-1}$, $\theta_r^* = 0.05$ en verschillende waarden van $\theta(J_A)$.

vorming van chloor als door de diffusie van het atomaire chloor in een grafietelektrode. De hieruit af te leiden conclusies blijken geheel in overeenstemming te zijn met de uit de samenhang tussen n , $Q_C(0)$ en J_A getrokken conclusies (4.5.4 en 4.5.5).

LITERATUUR

1. K. Hass, Chem. Ing.-Techn. 34,337 (1962)
2. Chem. Week 99, no. 24, 25 (1966)
3. M. Knobel, P. Caplan en E. Eiseman, Trans. Am. Electrochem. Soc. 43,55 (1923)
4. V.V. Stender, P.B. Zkivotinsky, M.M. Stroganoff, Trans. Electrochem. Soc. 65,189 (1934)
5. H.J. Creighton, Principles and Applications of Electrochemistry, London, (1935)I,265
6. K. Schwabe en Cl.D. Seiler, Chem. Ing.-Techn. 33,366 (1961)
7. L.E. Vaaler, J. Electrochem. Soc. 107,691 (1960)
8. L.J. Krishtalik, G.L. Melikovo en E.G. Kalinina, J. Applied Chem. (U.S.S.R.) 34,1464 (1961)
9. M.M. Flisskii, J.E. Veselovskaja en R.V. Dzhagatspanyan, J. Applied Chem. (U.S.S.R.) 33,1901 (1960)
10. P.S. Lennon en L.E. Vaaler, Electrochem. Technol. 1,178 (1963)
11. B.M. Bulygin, J. Applied Chem. (U.S.S.R.) 31,121 (1958)
12. L.J. Kristhalik en Z.A. Rotenberg, R.J. Phys. Chem. 39,168 (1965)
13. O. Suzuki, A. Ikeda, S. Abe, J. Electrochem. Soc. Japan, 27, E38 (1959)
14. T. Inone, K. Sugino, J. Electrochem. Soc. Japan, 27,E55 (1959)
15. L.J. Kristhalik en Z.A. Rotenberg, R.J. Phys. Chem. 39,478 (1965)

16. V.L. Kubasov en G.J. Volhov, *Sov. Electroch.* 1,1253 (1965)
17. S. Okada, S. Yoshizawa, F. Hine en Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 26,E55 (1958)
18. S. Okada, S. Yoshizawa, F. Hine en Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 26,E66 (1958)
19. J.S. Sconce, *Chlorine*, New York, 159 (1962)
20. V.V. Stender en O.S. Ksenzhek, *J. Applied Chem. (U.S.S.R.)* 32,111 (1959)
21. O.S. Ksenzhek en V.V. Stender, *Soviet Electrochemistry, Proceedings of the Fourth Conference on Electrochemistry (1961)* III,197
22. P. Drossbach, H. Hoff, P. Schmittinger en J. Schulz, *Chem. Ing.-Techn.* 37,639 (1965)
23. P. Drossbach, H. Hoff, *Electrochim. Acta* 11,679 (1966)
24. A.R. Ubbelohde en F.A. Lewis, *Graphite and its crystal compounds*, Oxford, (1960)
25. W. Rüdorff, E. Stump, W. Spiessler en F.W. Siecke, *Angew. Chem.* 75,130 (1963)
26. H. Seidel en R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 317,73 (1962)
27. H. Thiele, *Z. Electrochem.* 40,26 (1944)
28. H. Thiele en E. Weise, *Z. Electrochem.* 55,193 (1951)
29. H. Binder, A. Köhling, K. Richter en G. Sandstede, *Electrochim. Acta* 9,255 (1964)
30. M.J. Bottomley, G.S. Parry, A.R. Ubbelohde en D.A. Young, *J. Chem. Soc.* 276,5674 (1963)
31. P. Drossbach en J. Schulz, *Electrochim. Acta* 9,1391 (1964)
32. G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Weinheim, 395 (1957)
33. K. Arnold en K.J. Vetter, *Z. Electrochem.* 64,407 (1960)
34. D. Berndt, *Electrochim. Acta*, 10,1067 (1965)

35. K.J. Vetter en M. Knaak, *Elektrochemische Kinetik*, Berlin, 493 (1961)
36. K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Berlin, 470 (1961)
37. R. de Levie, *dissertatie*, Amsterdam, (1963)
38. G. Hauck, *Chem. Ing.-Techn.* 34,369 (1964)
39. D.C. Grahame, *J. of Electrochem. Soc.* 98,343 (1951)
40. O.S. Ksenzhek en V.V. Stender, *Doklady Akad Nauk (U.S.S.R.)* 106,487 (1956)
41. O.S. Ksenzhek en V.V. Stender, *Doklady Akad Nauk (U.S.S.R.)* 107,280 (1956)
42. A. Winsel, *Z. Electrochem.* 66,287 (1962)
43. S.J. Euler, *Electrochim. Acta* 7,205 (1962)
44. S.J. Euler, *Electrochim. Acta* 8,409 (1963)
45. J.H. Sluyters, *Rec. Trav. Chim.* 79,1092 (1960)
46. H.W. Lister en R.C. Peterson, *Can. J. Chem.* 40,729 (1962)
47. J. Billiter, *Die technische Elektrolyse der Nichtmetalle*, Wien, 200 (1954)
48. W. Jost, *Diffusion*, New York (1960)
49. A.R. Ubbelohde en F.A. Lewis, *Graphite and its crystal compounds*, Oxford, 7 (1960)
50. P. Delahay, *New Instrumental Methods in Chemistry*, New York, 46 (1954)
51. H.S. Carslaw en J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford, 70 (1959)
52. National Bureau of Standards applied Mathematics Series, *Tables of the Error function and its Derivative*, 41 (1954)
53. J.A.A. Ketelaar, *Chemical Constitution*, Amsterdam, 199 (1958)
- 160 54. S. Aronson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25,908 (1963)

55. P.G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, New York, 172 (1963)
56. G. Hooley, *Canad. J. Chem.* 40,745 (1962)
57. G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Weinheim, 410 (1957)
58. P.J. Gellings, *dissertatie*, Amsterdam, (1963)
59. D.C. Grahame, *Chem. Rev.* 41,441 (1947)
60. J.O.M. Bockris, *Aspects of Electrochemistry*, London, (1954)
I, 197
61. J.N. Agar, *Electrode Processes, Discussion of the Faraday Society*, London, 1,81 (1947)
62. E. Lange en H. Göhr, *Thermodynamische Elektrochemie*, Heidelberg, (1962)
63. B.E. Conway, *Electrochemical Data*, Amsterdam, (1952)
64. A.N. Frumkin en G.A. Tedoradse, *Z. Electrochem.* 62,251 (1958)
65. T. Erdey-Grutz en M. Volmer, *Z. Physik. Chem.* A150,203 (1930)
66. J. Heyrowsky, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 46,582 (1927)
67. J. Tafel, *Z. Phys. Chem.* 50,641 (1905)
68. A.N. Frumkin en N. Aladjalowa, *Acta Physicochim. (U.S.S.R.)*
19,1 (1944)
69. K.J. Vetter en D. Otto, *Z. Electrochem.* 60,1072 (1956)
70. M. Breiter en R. Clamroth, *Z. Electrochem.* 58,493 (1954)
71. H. Gerischer en W. Mehl, *Z. Electrochem.* 59,1049 (1955)
72. K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Berlin, 423 (1961)
73. P. Delahay, *Double layer in Electrode Kinetics*, New York,
167 (1965)
74. K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Berlin, 491 (1961)
75. R. Clamroth en C.A. Knorr, *Z. Electrochem.* 57,394 (1953)

LIJST VAN DE SYMBOLEN

A	ampère
Ah	ampère-uur
A	geometrisch oppervlak van een elektrode in cm^2
A'	elektrolyse-oppervlak in cm^2 , dit is het oppervlak waaraan de elektrochemische reactie optreedt
A' _g	A' bepaald door galvanostatisch opladen
A' _p	A' bepaald door spanningspulsmetingen
A' _w	A' bepaald door wisselstroommetingen
a	empirische constante van Tafel-vergelijking
b	empirische constante van Tafel-vergelijking
C	coulomb
C	capaciteit
C(f)	capaciteit als functie van de frequentie
C _d	capaciteit in μF van de dubbellaag van 1 cm^2 reëel elektrode-oppervlak
C _d [*]	capaciteit in F van de dubbellaag van een ideale poruze elektrode met een dikte van 1 cm en een geometrisch oppervlak van 1 cm^2
C _p	capaciteit in mF per cm^2 geometrisch oppervlak ($C_p = Q_p / \Delta \epsilon$; dit is de som van dubbellaagcapaciteit en pseudo-capaciteit)
C' _p	capaciteit in mF per cm^2 reëel oppervlak
c(x, t)	concentratie van het atomaire chloor in een met chloor beladen grafietelektrode als functie van de indringdiepte x en de tijd t
c'(x, t)	concentratie van het atomaire chloor dat geadsorbeerd is op het oppervlak van de kristallieten van een met chloor beladen grafietelektrode als functie van de indringdiepte x en de tijd t
c(0, t)	c(x, t) bij x = 0 en t = t
c(0, ∞)	c(x, t) bij x = 0 en t = ∞

c_0	$c(x,t)$ bij $x \leq x_g$ en $t = 0$
c'_0	$c'(x,t)$ bij $x \leq x_g$ en $t = 0$
$[Cl^-]$	activiteit van Cl^- aan het elektrode-oppervlak
$[Cl_2]$	activiteit van Cl_2 aan het elektrode-oppervlak
D	diffusiecoëfficiënt in cm^2/s
D(T)	D als functie van T
D_0	D bij $T = \infty$ °K
d	dikte van een grafietelektrode
d	differentiaal-teken
∂	partieel differentiaal-teken
$E_{A,D}$	activeringsenergie in kcal/mol van de diffusie van het atomaire chloor dat zich op de kristallieten van een met chloor beladen grafietelektrode bevindt
$E_{A,a,r}$	activeringsenergie in kcal/mol van anodische elektrodereactie bij ϵ_r
$E_{A,c,r}$	activeringsenergie in kcal/mol van kathodische elektrodereactie bij ϵ_r
$E_{A,a,\eta}$	activeringsenergie in kcal/mol van anodische elektrodereactie bij een overspanning η
$E_{A,c,\eta}$	activeringsenergie in kcal/mol van kathodische elektrodereactie bij een overspanning η
$E_{A,a,H,r}$	activeringsenergie in kcal/mol van anodische Heyrowsky-reactie bij ϵ_r
$E_{A,a,H,\eta}$	activeringsenergie in kcal/mol van anodische Heyrowsky-reactie bij η
$E_{A,r}$	$E_{A,a,r} = E_{A,c,r}$ indien $[red]_r$ en $[ox]_r$ onafhankelijk zijn van de temperatuur
erfc	complement van de error functie
exp	exponentiële functie
F	farad
F	getal van Faraday ($23060 \text{ cal/geq.V} = 96500 \text{ C/geq.}$)
f	frequentie in Hz.
G	vrije enthalpie
$\Delta G_a^0; \Delta G_c^0$	vrije enthalpie van resp. anodische en kathodische reactie indien de invloed van de lading van de aan de reactie deelnemende ionen buiten beschouwing wordt gelaten
$\Delta G_{a,V}^0; \Delta G_{c,V}^0$	ΔG_a^0 resp. ΔG_c^0 van de Volmer-reactie
g	gram
h	uur
h	positief geheel getal
Hz	hertz

$I_A; I_C$	stroomsterkte in A of mA bij anodische resp. kathodische belasting van een elektrode
i	$\sqrt{-1}$
$J_A; J_C$	geometrische stroomdichtheid in mA/cm ² geometrisch oppervlak bij anodische resp. kathodische belasting
$J_A(T)$	J_A bij een overspanning n als functie van de temperatuur
J_{Cg}	geometrische grensstroomdichtheid bij kathodische belasting
J_0	geometrische uitwisselingsstroomdichtheid
j	reële stroomdichtheid in mA/cm ² ; $j = j_a - j_c $
$j_V; j_H$	j voor resp. Volmer- en Heyrowsky-reactie
$j_H(j)$	j_H bij stroomdoorgang
$j_H(j = 0)$	j_H bij geen stroomdoorgang
j_T	j voor de Tafel-reactie; deze is equivalent aan $2F$ vermenigvuldigd met het aantal mol chloor dat volgens de Tafel-reactie per s gevormd wordt
$j_{0,T}$	$2Fk_T\theta_r^2$
$j_a; j_c$	reële anodische resp. reële kathodische deelstroomdichtheid
$j_{a,V}; j_{c,V}$	j_a resp. j_c van de Volmer-reactie
$j_{a,H}; j_{c,H}$	j_a resp. j_c van de Heyrowsky-reactie
j_0	reële uitwisselingsstroomdichtheid
$j_{0,V}; j_{0,H}$	j_0 voor resp. de Volmer- en de Heyrowsky-reactie
k	snelheidsconstante van de reactie
$k_a; k_c$	k voor resp. de anodische en de kathodische reactie
$k_{a,V}; k_{c,V}$	k_a resp. k_c van de Volmer-reactie in resp. cm/s en geq/cm ² s
$k_{a,H}; k_{c,H}$	k_a resp. k_c van de Heyrowsky-reactie in cm/s
$k_a^0; k_c^0$	k voor resp. de anodische en de kathodische reactie indien de invloed van de lading van de aan de reactie deelnemende ionen buiten beschouwing wordt gelaten
k_T	snelheidsconstante van de combinatiereactie ($2Cl_{ad} + Cl_2$) in mol/cm ² s
k'_T	snelheidsconstante van de dissociatiereactie ($Cl_2 + 2Cl_{ad}$) in cm/s
k^*	een constante in cm/s ($k^* = j_{0,H}^m/Fc(0, \infty)$)
\ln	natuurlijke logaritme
164 log	Brigg's logaritme

M	aantal mol per l
m	$d \frac{j_H}{j_{O,H}} \frac{\theta - \theta_r^*}{\theta_r^*}$
min	minuut
mol	grammolecuul
N	normaliteit
n	aantal elektronen dat uitgewisseld wordt bij een elektrode-reactie
$n_{ox}; n_{red}$	een hoeveelheid van resp. ox- en red-component
$n_{Cl}; n_{Cl_2}$	een hoeveelheid van resp. Cl en Cl ₂
[ox]	activiteit van ox-component aan het elektrode-oppervlak
[ox] _r	[ox] bij ϵ_r
P(T)	de helling $dJ_{Cg}^{-1}/dt_C^{\frac{1}{2}}$ als functie van T
P _{Cl₂}	druk van het chloor in atmosfeer
Q	hoeveelheid lading in C per cm ² geometrisch oppervlak
Q _C	Q bij het kathodisch strippen, nadat de hoeveelheid chloor constant geworden is, die in een grafietelektrode met een zekere ruwheid opgenomen wordt
Q _C (J _C)	Q _C tot een kathodische stroomdichtheid J _C bereikt is
Q _C (0)	Q _C tot J _C = 0 bereikt is
Q _C (J _C , T)	Q _C (J _C) als functie van de temperatuur T
Q _{C, t_A}	Q bij het kathodisch strippen nadat een grafietelektrode gedurende een tijd t _A anodisch belast is geweest
Q _{C, t_A} (J _C)	Q _{C, t_A} tot een kathodische stripstroomdichtheid J _C bereikt is
Q _g	Q bij het galvanostatisch laden van een elektrode (Q _g = J _A t _g [*] in C/cm ² geometrisch oppervlak)
Q _p	Q nodig voor het opladen en ontladen bij de spanningspulsmetingen
q _g	lading in C die per cm ² reëel oppervlak nodig is voor het bedekken met een aaneengesloten mono-atomaire zuurstof- of chloorlaag
R	gasconstante (1.99 cal/mol ⁰ K)

R^*	de weerstand van de elektrolyt in de poriën van een ideale poreuze elektrode met een dikte van 1 cm en een geometrisch oppervlak van 1 cm^2
r	ruwheidsfactor ($r = A/A'$)
$r_g; r_p; r_w$	r bepaald door resp. galvanostatisch opladen, spanningspulsmetingen en wisselstroommetingen
[red]	activiteit van red-component aan het elektrode-oppervlak
[red] _r	[red] bij ϵ_r
s	seconde
T	temperatuur in $^{\circ}\text{C}$ of $^{\circ}\text{K}$
t	tijd in s, min of h
t_A	elektrolysetijd; dit is de duur van een continue anodische belasting van een elektrode
t_A^*	totale duur van de anodische belasting; t_A^* is de som van t_A
t_C	kathodische striptijd
t_g	galvanostatische laadtijd
t_g^*	tijd bij het galvanostatisch anodisch opladen die nodig is voor het bereiken van een vrijwel constante potentiaal
t_n	nagastijd
t_p	tijd na het potentiostatisch aanleggen van een potentiaalsprong
t_w	tijd tussen het beëindigen van de anodische belasting en de aanvang van het kathodisch strippen
V	volt
V_{O_2}	volume van de aan een grafietaaf ontwikkelde zuurstof (volume uitgedrukt in cm^3 bij 1 atmosfeer en 25°C)
v	nagassnelheid in cm^3/min
v^*	gemeten gassnelheid
$v(0)$	v op het moment van uitschakelen
$v(10)$	v na een nagastijd van 10 s
$v(J_A)$	gassnelheid tijdens stroomdoorgang met een stroomdichtheid J_A
x	indringdiepte
x_p	dikte van een poreuze elektrode
x_g	grootste indringdiepte van chloor in een ideale grafietelektrode

x'_g	maximale indringdiepte waarbij de chloorconcentratie in een ideale grafietelektrode nog onafhankelijk is van de indringdiepte
Z	wisselstroomimpedantie in ohm
$Z'; Z''$	reëel resp. imaginair deel van Z
$Z'_C; Z''_C$	$Z'; Z''$ van een elektrolysecel
$Z'_e; Z''_e$	$Z'; Z''$ van een elektrode
Z_F^*	Faraday-impedantie van het grensvlakelektrolyt en elektrodemateriaal van een poreuze elektrode met een dikte van 1 cm en een geometrisch oppervlak van 1 cm^2
z	lading van een ion
α	doorgangsfactor van een elektrodereactie
$\alpha_V; \alpha_H$	α van resp. de Volmer- en de Heyrowsky-reactie
Δ	verschil-teken
ϵ	elektrodepotentiaal in V of mV t.o.v. de normaal waterstofelektrode
$\Delta\epsilon$	potentiaalsprong in V of mV
$\epsilon_{X=0}$	ϵ op het geometrisch oppervlak
ϵ_r	reversibele potentiaal in V of mV t.o.v. de normaal waterstof elektrodepotentiaal
ϵ_r^*	ϵ_r van een inerte elektrode in een bij 1 atmosfeer met Cl_2 verzadigde keukenzoutoplossing
η	overspanning in V of mV ($\eta = \epsilon - \epsilon_r$)
η_n	restoverspanning in V of mV; dit is de elektrodepotentiaal zonder stroomdoorgang verminderd met de reversibele potentiaal
$\eta_n(0)$	η_n bij $t_n = 0$
θ	bedekkingsgraad; dit is de hoeveelheid atomair chloor dat op 1 cm^2 oppervlak aanwezig is gedeeld door de hoeveelheid atomair chloor dat maximaal op 1 cm^2 oppervlak aanwezig kan zijn
θ_r	θ bij ϵ_r
θ_r^*	θ bij ϵ_r^*
$\theta(J_A)$	θ bij een stroomdichtheid J_A
$\phi_{\text{Cl}}(0, t)$	de flux van chlooratomen bij $x = 0$ en t
Ω	ohm

SAMENVATTING

Het doel van dit onderzoek, beschreven in hoofdstuk 1, is het vaststellen van het mechanisme van de vorming van chloor aan een grafietanode zowel tijdens de elektrolyse van een waterige keukenzoutoplossing als na uitschakeling van de elektrolyse-stroom, het bepalen van de invloed van anodische belasting op de structuur van het oppervlak van een grafietanode en het vaststellen van de wijze waarop het chloor door een grafietanode opgenomen wordt.

In hoofdstuk 2 is een beschrijving gegeven van de gebruikte apparatuur en van de experimentele omstandigheden; de experimentele resultaten zijn in hoofdstuk 3 vermeld.

In hoofdstuk 4 zijn de gevonden experimentele resultaten theoretisch verklaard en zijn conclusies met betrekking tot bovengenoemde doeleinden getrokken. Deze conclusies zijn in het onderstaande gegeven.

a. Structuur van het oppervlak van grafietanode

Voor een ideale poreuze elektrode zijn gegeven:

- het theoretische verband tussen stroomdichtheid, potentiaal en tijd zowel bij het galvanostatisch opladen als bij het potentiostatisch aanleggen van een potentiaalsprong; en
- de theoretische samenhang tussen de impedantie en de frequentie hiervan bij het belasten met wisselstroom.

Door combinatie met de experimenteel gevonden relaties is over de structuur van het oppervlak van grafietanoden het volgende geconcludeerd.

Een nieuwe grafietanode is bedekt met een stabiele zuurstofhuid.

168 In het begin van de anodische belasting van de grafietanode in

Cl^- -houdend milieu beschermt deze stabiele zuurstofhuid de grafietanode tegen aantasting. Na een zekere duur van de anodische belasting wordt de stabiele zuurstofhuid vervangen door een "anodische" oxidehuid met geheel andere eigenschappen. Oxydatie van het grafiet onder CO_2 -vorming is dan wel mogelijk waardoor het oppervlak van de grafietanode ruwer wordt. De ruwheid van het oppervlak neemt toe, totdat deze de maximale waarde bereikt heeft, welke ca 17 maal groter is dan die van een nieuwe grafietelektrode.

b. Chloor opgenomen in grafietanode

Bij ontlading van Cl^- -ionen aan een grafietanode wordt atomair chloor gevormd. Dit diffundeert geheel of gedeeltelijk naar het dieperliggende grafiet. Na een zekere duur van de anodische belasting blijft de hoeveelheid chloor die door een grafietanode atomair opgenomen is, constant.

Voor een ideale grafietelektrode is de diffusievergelijking van Fick opgelost. Met behulp van de aldus gevonden betrekkingen en de experimenteel gevonden relaties kon het onderstaande afgeleid worden.

De hoeveelheid chloor die in een grafietanode aanwezig is, is ten dele geadsorbeerd op het oppervlak van de kristallieten van het grafiet en ten dele opgenomen tussen de hexagonale koolstoflagen. De activeringsenergie van de diffusie van het atomaire chloor langs het oppervlak van de kristallieten bedraagt 4.5 ± 1 kcal/mol chlooratomen;

en de diffusiecoëfficiënt $D(T) = 2.4 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{4500}{RT}\right) \text{cm}^2/\text{s}$.

c. Vorming van chloor tijdens stroomdoorgang

Theoretisch kan de vorming van moleculair chloor tijdens de elektrolyse slechts geschieden volgens het Volmer-Tafel- of het Volmer-Heyrowsky-mechanisme of volgens beide. Voor beide mechanismen is het verband tussen overspanning, stroomdichtheid en bedekkingsgraad theoretisch afgeleid en numeriek berekend; daarbij werd uitgegaan van uiteenlopende situaties in evenwicht.

Vergelijking van de berekende theoretische relaties met de experimenteel gevonden resultaten heeft geleid tot het volgende beeld:

Door ontlading van Cl^- -ionen volgens de Volmer-reactie ($\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Cl}_{\text{ad}} + e$) wordt atomair chloor gevormd; dit wordt gedeeltelijk of geheel, naar gelang de duur van de anodische belasting en de grootte van de stroomdichtheid, door de grafietanode opgenomen. Het andere deel van het atomaire chloor reageert met Cl^- -ionen volgens de Heyrowsky-reactie ($\text{Cl}^- = \text{Cl}_{\text{ad}} \leftrightarrow \text{Cl}_2 + e$) onder vorming van moleculair chloor.

Aan een verouderde grafietelektrode blijkt uitsluitend de Heyrowsky-reactie het verband tussen potentiaal en stroomdichtheid te bepalen; aan een nieuwe grafietelektrode blijkt bovendien ook de Volmer-reactie dit verband te beïnvloeden.

Voor de vorming van chloor aan een verouderde grafietelektrode - deze is bedekt met de "anodische" oxidehuid - is berekend dat:

- de activeringsenergie van de Heyrowsky-reactie bij ϵ_r^* , dit is de reversibele potentiaal bij een chloordruk van 1 atmosfeer en een oplossing die per l 4 mol NaCl en 1 mol HCl bevat, 8.4 ± 0.3 kcal/mol chloor bedraagt;
- de elektrolyse-oppervlakte van een verouderde grafietelektrode met een geometrisch oppervlak van 1 cm^2 30 cm^2 bedraagt;
- de uitwisselingsstroomdichtheid van de Heyrowsky-reactie bij 25°C $0.009 \pm 0.002 \text{ mA/cm}^2$ reëel grafietoppervlak is;
- de uitwisselingsstroomdichtheid van de Volmer-reactie bij 25°C $0.18 \pm 0.04 \text{ mA/cm}^2$ reëel grafietoppervlak is;
- de doorgangsfactor van de Heyrowsky-reactie 0.5 is;
- de bedekkingsgraad met atomair chloor bij ϵ_r^* gelijk is aan 0.05.

Voor de vorming van chloor aan een nieuwe grafietelektrode -

- deze is bedekt met de stabiele zuurstofhuid - is gevonden dat:
- de uitwisselingsstroomdichtheid van de Volmer-reactie gedeeld door de uitwisselingsstroomdichtheid van de Heyrowsky-reactie tussen 1 en 10 ligt;
- de uitwisselingsstroomdichtheid bij 25°C 0.12 mA/cm^2 reëel grafietoppervlak is.

d. Vorming van chloor zonder stroomdoorgang

Na uitschakeling van de stroom blijkt atomair chloor uit de met chloor beladen grafietanode te diffunderen en vormt volgens het Volmer-Heyrowsky-mechanisme moleculair chloor.

Voor de chloorvorming zonder stroomdoorgang zijn de theoretische relaties tussen restoverspanning, stroomdichtheid van de Heyrow-

sky-reactie en bedekkingsgraad afgeleid en numeriek berekend. Bovendien is de diffusievergelijking van Fick opgelost.

Door combinatie van de aldus verkregen relaties met de experimenteel gevondene is afgeleid dat de snelheid van de chloorvorming na uitschakeling van de stroom bepaald wordt zowel door de Volmer- en Heyrowsky-reactie als door de diffusie van het atomaire chloor in het grafiet.

Na het uitschakelen van de stroom wordt de nagassnelheid v van een verouderde grafietelektrode bij 25°C als functie van de tijd t_n gegeven door:

$$v = v(0) \exp(0.13 t_n) \operatorname{erfc}(0.36 t_n^{\frac{1}{2}})$$

waarin t_n in s uitgedrukt is.

SUMMARY

The object of this thesis, described in chapter 1, is to elucidate the mechanism of the chlorine evolution at a graphite anode both during the electrolysis of an aqueous NaCl solution and after switching off the polarising current, to establish the influence of anodic polarisation on the structure of the surface of a graphite anode, and to determine how chlorine is taken up by a graphite anode.

In chapter 2 a description is given of the experimental set-up; the results are given in chapter 3.

In chapter 4 the experimental results are explained theoretically and conclusions are drawn with regard to the subjects mentioned in chapter 1, as described below.

a. Structure of the surface of graphite anodes

Of a porous electrode are given:

- the theoretical relation between current density, potential and time during galvanostatic charging and during potentiostatic application of a potential pulse;
- the theoretical relation between impedance and frequency when using alternating current.

From the agreement between experimental and theoretical relations the following is concluded regarding the structure of the surface of graphite anodes.

A new graphite anode is covered with a stable layer of oxide. This layer protects the graphite anode against desintegration at the beginning of the anodic charging of the graphite anode in a chloride solution. However, after a fixed time of anodic charge

oxide with completely different properties. The graphite can then be oxidised to CO_2 , and owing to this process the surface of the graphite anode becomes rougher. The roughness of the surface reaches a maximum, which is about 17 times that of a new graphite anode.

b. Chlorine taken up by a graphite anode

When Cl^- -ions are discharged atomic chlorine is formed at a graphite anode. All of this atomic chlorine or part of it diffuses from the graphite surface into the interior of the graphite. After a fixed time of anodic charge the amount of chlorine which is taken up atomically by a graphite anode, is constant.

Fick's diffusion equation is solved for an ideal graphite electrode. Comparing the theoretical relations with the experimental results the following conclusion is arrived at:

The amount of chlorine taken up by a graphite anode is partly taken up between the hexagonal carbon layers. The energy of activation of the diffusion of atomic chlorine along the surface of the crystallites is 4.5 ± 1 kcal/mol chlorine atoms; the diffusion constant $D(T) = 2.4 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{4500}{RT}\right)$ cm^2/s .

c. Evolution of chlorine during electrolysis

Theoretically, the evolution of molecular chlorine during electrolysis can occur according to either the Volmer-Tafel or the Volmer-Heyrowsky mechanism or both. For both mechanisms the relation between overpotential, current density or degree of coverage is theoretically reduced and numerically calculated starting from quite equilibrium states.

These calculated theoretical relations are compared with the experimental results, with the following conclusions.

When Cl^- -ions are discharged according to the Volmer reaction $\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_{\text{ad}} + e$) atomic chlorine is formed. All of the atomic chlorine or part of it - depending on the time of anodic charging and the current density - is taken up by the graphite anode. The other part of the atomic chlorine reacts with Cl^- -ions according to the Heyrowsky reaction ($\text{Cl}^- + \text{Cl}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + e$) to form molecular chlorine.

At an aged graphite electrode only the Heyrowsky reaction determines the relation between potential and current density, whereas at a new graphite electrode the Volmer reaction also influences this relation

For the evolution of chlorine at an aged graphite electrode - which is covered with a layer of "anodic" oxide - it is found that:

- the energy of activation of the Heyrowsky reaction at ϵ_r^* , i.e. the reversible potential at 1 atmosphere chlorine and a solution which contains 4 mol NaCl and 1 mol HCl pro l, is 8.4 ± 0.3 kcal/mol chlorine;
- the area of the electrolytic surface of an aged graphite electrode with a geometrical surface of 1 cm^2 is 30 cm^2 ;
- the exchange current density of the Heyrowsky reaction at 25°C is $0.009 \pm 0.002 \text{ mA/cm}^2$ real graphite surface area;
- the exchange current density of the Volmer reaction at 25°C is $0.18 \pm 0.04 \text{ mA/cm}^2$ real graphite surface area;
- the transfer coefficient of the Heyrowsky reaction is 0.5;
- the degree of coverage with atomic chlorine at ϵ_r^* is 0.05.

For the evolution of chlorine at a new graphite electrode - which is covered with a stable layer of oxide - it is found that:

- the ratio of the exchange current density of the Volmer reaction and the exchange current density of the Heyrowsky reaction lies between 1 and 10;
- the exchange current density at 25°C is 0.12 mA/cm^2 real graphite surface area.

d. Evolution of chlorine on open-circuit

After switching off the polarising current, atomic chlorine diffuses out of the chlorine loaded graphite anode and forms molecular chlorine according to the Volmer-Heyrowsky mechanism.

For the evolution of chlorine on open-circuit the theoretical relations were deduced and numerically calculated between open-circuit overpotential, degree of coverage and current density of the Heyrowsky reaction. Moreover, Fick's diffusion equation is solved for this problem.

By relating the theoretical equations with the experimental results it is concluded that the velocity of the chlorine evolution

on open-circuit is determined by the Volmer and Heyrowsky reaction and by the diffusion of the atomic chlorine in graphite.

After switching off the polarising current, the velocity of chlorine evolution v of an aged graphite electrode at 25 °C is given as a function of time t_n by:

$$v = v(0) \exp(0.13 t_n) \operatorname{erfc}(0.36 t_n^{\frac{1}{2}})$$

in which t_n is expressed in s.

LEVENSBERICHT

Leonard Johannes Joseph Janssen werd op 12 juni 1938 geboren te Heerlen. Na de lagere school St.Clemens te Hulsberg bezocht hij gedurende een jaar de lagere school St.Aloysius te Maastricht. Daarna volgde hij van 1951 tot 1956 de H.B.S.-opleiding aan het Hendric van Veldeke college te Maastricht. Het H.B.S.-B diploma gaf hem toegang tot het hoger onderwijs.

Hij begon in september 1956 zijn studie in de chemie aan de Rijksuniversiteit te Utrecht. In mei 1959 werd het kandidaats-examen letter f afgelegd en in januari 1962 legde hij het doctoraal-examen af in de chemie met als bijvakken fysische chemie en experimentele natuurkunde.

Sinds april 1962 is hij als wetenschappelijk medewerker verbonden aan de sectie Electrochemie van de Technische Hogeschool te Eindhoven. Hier is onder leiding van Prof.ir. J.G. Hoogland dit proefschrift tot stand gekomen.

STELLINGEN

1. Vetter heeft algemene formules afgeleid voor de relaties tussen de uitwisselingsstroomdichtheid en de reversibele potentiaal en tussen de uitwisselingsstroomdichtheid en de concentratie van de aan het elektrodeproces deelnemende componenten. Deze formules zijn echter niet algemeen toepasbaar.

K.J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin (1961) 340.

2. De bepaling van de activeringsenergie van de oxidatie van Cl^- ionen aan een Pt-anode zoals uitgevoerd door S.F. Belevskii en S.V. Gorbachev is niet correct.

S.F. Belevskii en S.V. Gorbachev, J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) 36,387 (1962).

3. Voor een elektrode, waaraan kathodisch waterstof gevormd wordt, heeft Venczel gevonden dat de dikte van de Nernst'se diffusie-laag vrijwel evenredig is met het omgekeerde van de wortel uit de hoeveelheid per oppervlakte-eenheid ontwikkeld gas. Deze relatie geldt eveneens, zoals uit de experimentele resultaten van Hammar en Wranglèn afgeleid kan worden, voor een elektrode waaraan gelijktijdig zuurstof en chloor gevormd worden.

J. Venczel, dissertatie, Zürich (1961).

L. Hammar en G. Wranglèn, Electrochim. Acta. 9,1 (1964).

4. De wijze waarop Drossbach c.s. uit de metingen van de wisselstroomimpedantie de uitwisselingsstroomdichtheid bepaald hebben, is fout.

P. Drossbach en H. Hoff, Electrochim. Acta. 11,679 (1966).

5. N.N. Voronin e.a. hebben de vorming van waterstofperoxide door kathodische reductie van zuurstof bestudeerd. De conclusie over de invloed van de stroomdichtheid op het stroomrendement is aanvechtbaar.

N.N. Voronin, E.Kh. Ignatenko en I.B. Barmashenko, J. Applied Chem. (U.S.S.R.) 37,2383 (1964).

6. Om verwarring in de literatuur te voorkomen dient bij het opgeven van overspanningen steeds vermeld te worden of deze gecorrigeerd zijn voor de ohmse spanningsval in de elektrolyt.
- J.S. Sconce, Chlorine, New York (1962) 157.
K. Schwabe en Cl.D. Seiler, Chemie-Ing. Techn. 33, 366 (1961).
7. K. Traore heeft de thermogravimetrische ontleding van mangaanzuurstofverbindingen onderzocht. De door hem verkregen activiteitsenergieën zijn onjuist.
- K. Traore, Bull. Soc. Chim. France, 83,274 (1964).
E.M. Otto, J. Electrochem. Soc. 111,88 (1964) en 112,369 (1965).
N.G. Schmahl en B. Stemmler, J. Electrochem. Soc. 112,365 (1965).
J. Brenet en A. Grund, Compt. Rend. 240,1210 (1955).
8. De conclusies die Kapitonova verbindt aan haar röntgenografisch onderzoek van lithium galloferrieten zijn aan bedenkingen onderhevig.
- N.P. Kapitonova, Soviet Phys. Solid State 6,2111 (1965).
9. V.V. Balakisév c.s. hebben de zuurstofdruk bij 2000 °C van het systeem Fe-Cr-O bepaald. Hun resultaten zijn in overeenstemming met die van Seybolt indien bij het sinteren van FeO, Fe₂O₃ en Cr₂O₃ in argonmilieu zuurstof gevormd wordt.
- V.V. Balakisév, M.J. Simonova en G.I. Chufarov, Proc. Acad. of Sci. (U.S.S.R.) 158,1108 (1964).
A.U. Seybolt, J. Electrochem. Soc. 107,147 (1960).
10. Op de scholen van het V.H.M.O. dient de theorie van het homogene gasevenwicht ondersteund te worden door tenminste een kwantitatieve demonstratieproef. Het evenwicht $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ is hiervoor bijzonder geschikt.